Ueber Verbindungen der Molybdänsäure mit aromatischen ortho-Oxysäuren (Salicylsäure und α-Oxynaphtoesäure) und über Eisenverbindungen der Salicylsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Kurt Zimmermann

aus Cöln-Mülheim.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Tübingen

Druck von H. Laupp jr

1919.

Von der Fakultät angenommen am 3. April 1919.

Referent: Prof. Dr. W. Wislicenus.

Meiner lieben Frau

zu eigen.

Diese Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. F. Weinland ausgeführt.

Gerne sage ich meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. R. F. Weinland

herzlich Dank für alle Anregung und Förderung, die ich bei der Ausführung dieser Arbeit immer wieder von ihm erfahren habe, und für das große Wohlwollen, das er mir während meiner Studenten- und Assistenten-Zeit stets bewiesen hat.

Auch dem Vorstand des chemischen Institutes

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

weiß ich mich für sein Wohlwollen und sein Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Inhaltsübersicht

	Seite
I. Ueber Verbindungen der Molybdänsäure mit aromatischen ortho-Oxysäuren	1—39
Einleitung	1—15
Allgemeiner Teil	16—27
Versuchsteil	28—38
II. Ueber Eisenverbindungen der Salicylsäure	39—56
Allgemeiner Teil	39—51
Versuchsteil	52—56

Einleitung.

Die heutigen Anschauungen über die Konstitution anorganischer Verbindungen sind aus Beobachtungen an Metallammoniakverbindungen hervorgegangen. An diesen wurde der Begriff des komplexen Kations und Anions entwickelt, der in der Folgezeit das ganze Gebiet der anorganischen Verbindungen höherer Ordnung erfaßte. Die Koordinationslehre Alfred Werners betrifft die Zusammensetzung und die Eigenschaften jener Komplexe. Sie gilt für alle Verbindungen höherer Ordnung, zu denen man jetzt nicht nur die Metallammoniakverbindungen, die Heteropolysäuren und ähnliche komplizierter zusammengesetzte Verbindungen rechnet, sondern sämtliche Hydrate und Doppelsalze, aber auch die einfachen Sauerstoffsäuren und die Ammoniumverbindungen. (Verbindungen erster Ordnung sind die einfachen Chloride und Oxyde aber auch Stoffe wie COS.)

Es hat sich herausgestellt, daß für die Zusammensetzung der komplexen Anionen oder Kationen, die in den Verbindungen höherer Ordnung enthalten sind, räumliche Momente maßgebend sind.

In einem derartigen Komplex kommt einem Atom eine besondere Rolle zu; es umgibt sich mit einer bestimmten Zahl neutraler Moleküle oder Säurereste unabhängig von seiner eigenen Wertigkeit und derjenigen der angelagerten Säurereste bzw. Atome. So lagert ein Atom des 3-wertigen Co 6 Moleküle NH_3 oder 5 Moleküle NH_3 und ein Cl-Atom oder 4 Moleküle NH_3 und 2 Nitroreste oder auch gar kein NH_3 und nur 6 einbasische Säurereste um sich.

Der Komplex, der aus dem Co-Atom und 6 NH_3 Molekülen besteht, stellt ein dreisäuriges Kation vor, derjenige, der um das Co-Atom 5 NH_3 Moleküle und 1 Cl-Atom enthält, ist ein zweisäuriges, der nächste ein einsäuriges Kation.

Derjenige endlich mit 6 1-wertigen Säureresten ist ein dreibasisches Anion.

In den folgenden Formeln bedeutet x einen einwertigen Säurerest, Me^{I} ein 1-wertiges Metallatom:

$$[Co(NH_3)_6]x_3$$
$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]x_2$$
$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]x$$
$$[Co(NO_2)_6]Me^{I}_3$$

Das Wesentliche ist, daß in einem solchen Komplexe die Summe der NH_3 Moleküle und Säurereste stets gleich 6 ist.

Dies ist auch der Fall, wenn statt NH_3 organische Amine oder auch H_2O und andere Oxyde eintreten. Man sieht also, daß unabhängig von der Natur der eintretenden Gruppen die Zahl 6 stets verwirklicht ist.

Diese Beziehung bleibt sogar bestehen, wenn an die Stelle des Co-Atoms andere 3-wertige Schwermetalle wie Cr oder Rh treten oder auch 4-wertige wie Pt.

Es handelt sich also um eine allgemeinere Erscheinung. Werner hat die Zahl der Moleküle und Säurereste, die ein solches Atom wie das Co-Atom, das man allgemein Zentralatom nennt, um sich lagert, Koordinationszahl geheißen. Ihr kommt also eine räumliche Bedeutung zu.

Die Koordinationszahl 6, die, wie wir sahen, das dreiwertige Co und Cr und das 4-wertige Pt in allen ihren Verbindungen höherer Ordnung zeigen, ist nun überhaupt die obere Grenzkoordinationszahl für die meisten Elemente, seien sie nun 1, 2, 3, 4, 5 oder 6-wertig.

Zur Veranschaulichung führe ich komplexe Kationen und Anionen 1—5wertiger Elemente mit der Koordinationszahl 6 des Zentralatoms an:

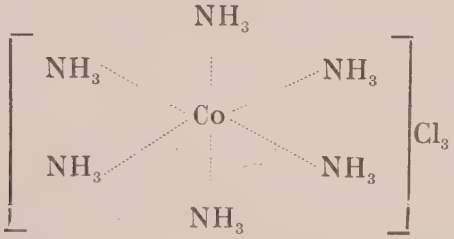
$$[Ag(C_5H_5N)_6]NO_3$$
$$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$$
$$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$$
$$\left[Ag(NO_2)_6\right]\begin{matrix}Ba\\Cs_3\end{matrix} + 2H_2O$$
$$[Fe(CN)_6]K_4 + 3H_2O$$
$$[AlF_6]Na_3$$

$[PtCl_6]K_2$

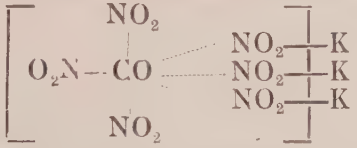
$[SbCl_6]K + 1\,H_2O$

Außer der Koordinationszahl 6 tritt am häufigsten die Koordinationszahl 4 auf, aber auch 5, 3, 2 und 1 sowie 8 kommen vor. 7 ist zweifelhaft.

Für die Bindung der neutralen Moleküle wie NH_3, H_2O usw. an das Zentralatom nimmt man die Wirkung von Nebenvalenzen in Anspruch, die beim NH_3 der N beim H_2O der O äußert. Man bezeichnet sie meist durch eine gestrichelte Linie:



Desgleichen sind diejenigen Säurereste eines komplexen Anions, die nicht mit Hauptvalenzen an das Zentralatom gebunden sind, durch Nebenvalenzen mit ihm vereint. Sie sättigen ihre Hauptvalenzen durch die Metallatome im Kation:



Indessen muß man in einem solchen Komplex einen Ausgleich der beiden Valenzarten annehmen, da man keinen Anhaltspunkt für eine verschiedene Bindung der Säurereste hat.

Da es sich bei der Koordinationszahl um eine Raumzahl handelt, hat sich das Bedürfnis gezeigt, wenigstens für die am häufigsten auftretende Koordinationszahl 6 eine genauere räumliche Vorstellung zu gewinnen. Als solche hat sich die von Werner besonders bewährt, die annimmt, daß sich das Zentralatom im Mittelpunkte eines Oktaeders befindet, und die Ecken des Oktaeders, die sogenannten Koordinationsstellen, von den Molekülen oder Säureresten eingenommen werden. Diese Vorstellung gestattete vor allem zahlreiche beobachtete Isomerien zu erklären (cis-trans-

Isomerie). Außerdem ließen sich Isomerien, die auf Grund von ihr bestehen mußten, verwirklichen, z. B. die Spiegelbildisomerie, die nach jener Vorstellung bei bestimmter Besetzung der Koordinationsstellen auftreten mußte. Hierbei wurden die ersten anorganischen Spiegelbildisomerien überhaupt aufgefunden.

Bisher war nur von solchen Komplexen die Rede, in denen je ein Molekül oder Säurerest nur eine Koordinationsstelle besetzte.

Indessen können auch zwei Koordinationsstellen von einem Molekül besetzt werden, so von Aethylendiamin und vom unsymmetrischen Propylendiamin. Ich führe das Triäthylendiamin-Cobaltikation an:

$$[Co(en)_3]x_3$$

Ebenso können die Reste 2-wertiger Säuren zwei Koordinationsstellen besetzen. Aber diese nehmen häufig auch nur eine Koordinationsstelle ein. Man kennt z. B. Carbonatopentammin und Carbonato-tetrammin-Salze des Co.

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\CO_3\end{matrix}\right]x;\ \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\CO_3\end{matrix}\right]x$$

Von großer Wichtigkeit ist die Frage, ob ein O-Atom eine oder zwei Koordinationsstellen ausfüllt. Es hat sich gezeigt, daß durchweg das erstere der Fall ist. Dies ergibt sich aus folgendem: Zu den Verbindungen mit komplexen Anionen rechnet man, wie oben schon ausgeführt, auch die gewöhnlichen Sauerstoffsäuren. Sehr viele von ihnen enthalten unabhängig von der Wertigkeit der Zentralatome als obere Grenzzahl 4 Atome O. Z. B. SiO_4H_4, PO_4H_3, SO_4H_2 und ClO_4H. Würde in diesen das O-Atom zwei Koordinationsstellen ausfüllen, dann käme den betreffenden Zentralatomen die Koordinationszahl 8 zu. Das ist aber ganz unwahrscheinlich. Andererseits enthält die Tellursäure und die Ueberjodsäure selbst und in gewissen Salzen 6 Atome Sauerstoff: TeO_6H_6, JO_6H_5. Hier würde die Koordinationszahl sogar 12 sein, was gar nicht in Frage kommen kann. Sodann würden in gewissen fluorierten Molybdänaten und Wolframaten, wenn der Sauerstoff zwei Koordinationsstellen besetzte, wiederum unwahrscheinliche Koordinationszahlen von Mo und Wo auftreten, z. B. in der Verbindung

$$\left[Mo(Wo)\begin{matrix}O_2\\F_4\end{matrix}\right]K_2$$

die Koordinationszahl 8 und in den Verbindungen

$$\left[Mo\begin{matrix}O_2\\F_3\end{matrix}\right]NH_4 \text{ bzw. } \left[Mo\begin{matrix}O\\F_5\end{matrix}\right]K$$

die Koordinationszahl 7.

Aus alledem geht hervor, daß der O nur eine Koordinationsstelle besetzt. Die Zentralatome der obengenannten Sauerstoffsäuren mit 4 Atomen O haben daher durchweg die Koordinationszahl 4, diejenigen mit 6 Atomen O die Koordinationszahl 6. In den Sauerstoffsäuren, die 3 Atome O enthalten, hat demnach das Zentralatom die Koordinationszahl 3 usw. bis 1 z. B.:

BO_3H_3	CO_3H_2	NO_3H
NO_2H	PbO_2H_2	SO_2H_2 [1])
$ClOH$		

Da meine Arbeit komplexe Anionen komplizierterer Natur betrifft, möchte ich noch kurz auf die jetzigen Anschauungen von der Konstitution einiger Säuren eingehen, die derartige nicht einfach zusammengesetzte Anionen enthalten.

Zu den bekanntesten Säuren mit gemischten Anionen gehören die Cl- und F-Sulfonsäuren. Während die erstere von Wasser stürmisch zersetzt wird, ist die letztere in wässeriger Lösung ganz beständig und kann darin mit NH_3 neutralisiert werden, ohne sich dabei zu zersetzen. Man kann sie sogar aus ihren Salzen durch Destillation mit konzentrierter H_2SO_4 darstellen. Ihre Salze bilden sich u. a. beim Erhitzen von Alkalipyrosulfat mit Alkalifluorid:

$$K_2S_2O_7 + NH_4F = [SO_3F]NH_4 + K_2SO_4$$

Die Bildung der Cl- und F-Sulfonsäuren aus Schwefelsäureanhydrid und Chlor- bzw. Fluor-Wasserstoff entspricht durchaus derjenigen der H_2SO_4 aus Schwefelsäureanhydrid und Wasser:

$$SO_3 + FH = \left[S\begin{matrix}O_3\\F\end{matrix}\right]H$$

$$SO_3 + OH_2 = \left[S\begin{matrix}O_3\\O\end{matrix}\right]H_2$$

1) Nur in Verbindung mit Formaldehyd und Alkali beständig (Rongalit).

In beiden Fällen besteht das Wesen des Vorgangs darin, daß das F- bzw. das O-Atom sich mit dem S-Atom vereinigt, während die H-Atome das Kation der Verbindung bilden. In beiden Fällen zeigt der S die Koordinationszahl 4. Von den Vorstellungen der gewöhnlichen Valenzlehre her müßte man erwarten, daß einem Molekül H_2O zwei Moleküle HF entsprächen, daß demnach Schwefelsäureanhydrid sich mit zwei Molekülen HF vereinigen müßte. Dies geschieht aber nicht, da der S in allen diesen Verbindungen die Koordinationszahl 4 zeigt. Würden zwei Moleküle HF sich anlagern, so besäße er die Koordinationszahl 5. Man erkennt, daß räumliche Umstände hier den Ausschlag geben. Das sieht man ferner daran, daß in allen Verbindungen, die vom 6-wertigen S sich ableiten und O enthalten, das S-Atom die Koordinationszahl 4 besitzt. Die folgende Liste enthält eine Anzahl solcher Verbindungen:

$\left[S\begin{smallmatrix}O_3\\ONO \text{ bzw. } NO_2\end{smallmatrix}\right]H$ [1]

Nitrosylschwefelsäure oder Nitrosulfonsäure

$\left[S\begin{smallmatrix}O_3\\NH\cdot NH_2\end{smallmatrix}\right]H(Na)$

Hydrazinosulfonsäure

$\left[S\begin{smallmatrix}O_3\\N_3\end{smallmatrix}\right]H(Na)$ Azidosulfonsäure

$\left[S\begin{smallmatrix}O_3\\R\end{smallmatrix}\right]H$ Alkyl(aryl)sulfonsäure

$\left[S\begin{smallmatrix}O_3\\O\cdot O\end{smallmatrix}\right]H$ Monosulfopersäure

$\left[S\begin{smallmatrix}O_3\\NH_2\end{smallmatrix}\right]H$ Sulfaminsäure

$\left[\begin{smallmatrix}O_2\\S\,NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}\right]$ Sulfamid

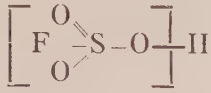
$\left[S\begin{smallmatrix}O_2\\Cl_2\end{smallmatrix}\right]$ Sulfurylchlorid.

Aus der Zusammensetzung der beiden zuletzt angeführten Verbindungen ist ersichtlich, daß auch in Nichtelektrolyten dieser Oxydationsstufe des S die Koordinationszahl 4 besteht.

Für diese Säuren vom Typus der F-Sulfonsäure ist folgender Punkt noch von Wichtigkeit: das H-Atom, das

1) In konzentrierter H_2SO_4 besteht ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen. s. B. 49. 1402. 1916.

das Kation bildet, kann seine Hauptvalenz sowohl mit einem O-Atom als mit dem F-Atom absättigen. Im ersteren Fall ist das betreffende O-Atom durch eine Hauptvalenz an den S gebunden. Desgleichen ist in diesem Falle das F-Atom durch eine Hauptvalenz mit dem S vereint. Im zweiten Fall ist das F-Atom durch eine Nebenvalenz an das S-Atom gekettet. Die folgenden Formeln veranschaulichen dies:



I

II

Dies gilt ganz allgemein für alle solche Säuren mit gemischtem Anion.

Wie sehr das Zentralatom bestrebt ist, sich mit derselben Anzahl Atome zu umgeben, erkennt man ferner noch daran, daß beim Austritt eines O-Atoms aus einem Anion ein anderes Atom seine Stelle einnimmt. So rückt z. B. bei der Kohlensäure, wenn ein O-Atom austritt, ein H-Atom ins Anion, wobei Ameisensäure entsteht; tritt aus der abermals ein O-Atom aus, so rückt ein weiteres H-Atom in den Komplex. Es entsteht der bekannte Formaldehyd:

$$\left[CO_3\right]H_2 \longrightarrow \left[HCO_2\right]H \longrightarrow \left[HC\overset{O}{H}\right]$$

Der Kohlenstoff zeigt hier immer die Koordinationszahl 3.

An die noch einfachen fluorsulfonsauren Salze schließen sich die fluorierten Salze von Metallsäuren an. Hierher gehörende Fälle sind die bereits o. S. 5 erwähnten fluorierten Molybdänate und Wolframate. Man formulierte diese Verbindungen früher als Doppelverbindungen von Fluoriden:

$$MoO_2F_2 \cdot NH_4F;\ MoO_2F_2 \cdot 2\,KF;\ MoOF_4 \cdot KF.$$

Es kann aber kein Zweifel darüber bestehen, daß sämtliche F-Atome in diesen Verbindungen mit dem Mo-Atom zu einem komplexen Oxo-fluoro-anion vereinigt sind.

An die Stelle des Fluor können in diesen Verbindungen auch Chlor und Brom treten, allerdings zersetzen sich diese Chloromolybdänate vollständig durch Wasser, während die nicht zu fluorreichen Molybdänate teilweise unzersetzt aus H_2O umkristallisiert werden können.

Statt der Halogenatome können auch Reste von Sauerstoffsäuren den O von Metallsäuren vertreten. Es sind meist zweibasische Säuren, die hierzu imstande sind, nämlich Oxalsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure; immerhin kommen auch einbasische wie die salpetrige Säure, die Salpetersäure, Essigsäure und Ameisensäure vor. Hierher gehören einmal die zahlreichen Doppelverbindungen der Uranylsalze, die durch Kristallisationskraft ausgezeichnet sind, und von denen einige analytische und präparative Bedeutung haben. Ich erwähne folgende:

$$\left[U^{O_2}_{(C_2O_4)_2}\right]K_2 + 3{,}5H_2O$$

$$\left[U^{O_2}_{(SO_4)_3}\right]K_4 + 2H_2O$$

$$\left[U^{O_2}_{(CO_3)_3}\right](NH_4)_4 + 2H_2O$$

$$\left[U^{O_2}_{(NO_3)_3}\right]K$$

$$\left[U^{O_2}_{(CH_3COO)_3}\right]Na$$

Außer dem Ur bildet das 6-wertige Mo, das 6-wertige Os und das 5-wertige Mo sowie Nb derartige Oxoacidoanionen:

$\left[Os^{O_3}_{(C_2O_4}\right]K_2 + 2H_2O$ schwarzbraun

$\left[Os^{O_2}_{(NO_2)_4}\right]K_2$ orangerot

$\left[Os^{O_2}_{(O\cdot C_6H_4COO)_2}\right]K_2{}^{(Rb_2}_{(Cs_2)}$

$\left[Mo^{VI}{}^{O_3}_{C_2O_4}\right]H_2 + 2H_2O$; $K_2 + H_2O$; $KH + H_2O$

$\left[Nb^{V}{}^{O}_{(C_2O_4)_3}\right](NH_4)_3 + H_2O$

$\left[Mo^{V}{}^{O_2}_{(HCOO)_2}\right]HNH_3 + 3H_2O$ orangegelbe Nadeln.

Zur Formulierung dieser Verbindungen genügen für diejenigen, die im Anion neben den O-Atomen Reste zweibasischer Säuren enthalten, die gewöhnlichen Hauptvalenzen. Für die mit einbasischen Säureresten dagegen gilt bezüglich der

Konstitution dasselbe wie für die fluorsulfonsauren Salze (o. S. 7). Bei diesen Anionen läßt sich nicht angeben, wieviel Koordinationsstellen die Reste der 2-wertigen Säuren besetzen. Schon o. S. 4 war ausgeführt worden, daß diese Reste bei den Metallammoniakverbindungen eine oder zwei Koordinationsstellen einnehmen können. Da aber bei diesen das Zentralatom durchweg die Koordinationszahl 6 besitzt, konnte bei ihnen kein Zweifel darüber bestehen, wieviel Koordinationsstellen im einzelnen Fall ein solcher Rest ausfüllt. Da aber bei Ur, Mo und Os die Koordinationszahlen schwanken können, läßt sich hier im einzelnen Fall nicht nachweisen, ob der zweibasische Säurerest eine oder zwei Koordinationsstellen besetzt.

Verbindungen mit durchaus mannigfaltiger Zusammensetzung des Anions sind endlich die Heteropolysäuren und ihre Salze.

Darunter versteht man Verbindungen, die zwei verschiedene Säuren enthalten und davon die eine in der Regel der andern gegenüber im Ueberschuß. Als Typus nenne ich die bekannte Phosphormolybdänsäure. Eine leitende Anschauung über ihre Konstitution kannte man früher nicht. Ihre Zusammensetzung schien durchaus willkürlich zu sein. Soweit man sich ein Bild von ihrem Bau zu machen suchte, stellte man Formeln wie die folgende etwa für die angeführte Phosphorduodecimolybdänsäure auf:

$$O=P-\left[\begin{array}{cc} O_2 & O_2 \\ | & | \\ O-Mo-O & -Mo-\cdots \text{ usw.} \end{array}\right]_3$$

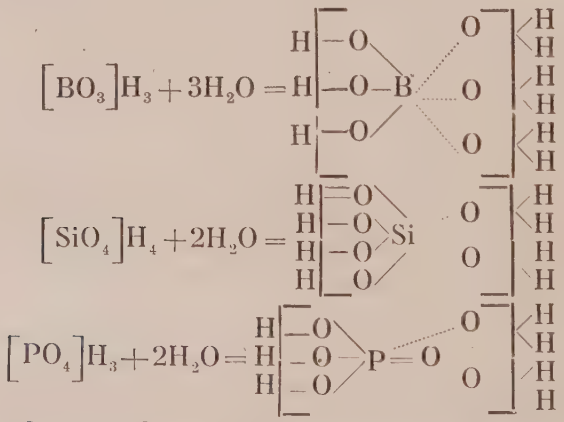
Diese Formel ist eine sogenannte Kettenformel, wie sie früher auch für die O-Säuren und Metallammoniakverbindungen aufgestellt wurden, z. B.:

$$\begin{array}{r} \cdot NH_3 \cdot NH_3 \cdot Cl \\ CO \cdot NH_3 \cdot NH_3 \cdot Cl \\ \cdot NH_3 \cdot NH_3 \cdot Cl \end{array}$$

$$Cl-O-O-O-O-H$$

Alle diese Kettenformeln sind unbefriedigend, da sie besonders die Grenzen, die in Wirklichkeit bestehen, nicht zum Ausdruck bringen. Sie wurden bekanntlich durch sogenannte zentrale Formeln verdrängt und zwar diejenigen der Sauerstoffsäuren durch C. W. Blomstrand, diejenigen der

Metallammoniake durch A. Werner. Solche zentrale Formeln sind nun auch für die Heteropolysäuren auf Grund der Wernerschen Koordinationslehre von A. Miolati aufgestellt worden. Sie haben sich sehr gut bewährt und Ordnung in dieses anscheinend unübersehbare Gebiet gebracht. Ihre Ausbildung und Anwendung auf einzelne Fälle hat besonders A. Rosenheim mit seinen Schülern durchgeführt. Bei der Bor-Silicium- und Phosphor-Molybdän- oder Wolframsäure hatte man als obere Grenze 12 Moleküle der letzteren auf ein Molekül der ersteren gefunden. Wie ist diese Gesetzmäßigkeit zu erklären? Da die Koordinationszahl 6 bei den Verbindungen höherer Ordnung eine so große Bedeutung hat lag es nahe anzunehmen, daß sie auch hier eine ausschlaggebende Rolle spielt. Hierauf ist in der Tat Miolatis Theorie begründet. Er nimmt an, daß die zentrale Säure so viel Wassermoleküle durch Nebenvalenzen der Sauerstoffatome des Wassers an sich bindet, daß im ganzen 6 O-Atome das Zentralatom umgeben. Also vereinigt sich die Borsäure mit 3, die Kiesel- und Phosphorsäure mit 2 Wassermolekülen. Sämtliche Wasserstoffatome treten als Kationen auf:



Werden in diesen hypothetischen Säuren sämtliche 6 O-Atome durch die 2-wertigen Reste Mo_2O_7 bzw. W_2O_7 ersetzt, so kommt man zu den Formeln der Grenzheteropolysäuren:

$$[BO_6]H_9 \longrightarrow \begin{matrix}[B(Mo_2O_7)_6]H_9 \\ [B(W_2O_7)_6]H_9\end{matrix}$$

$$[SiO_6]H_8 \longrightarrow \begin{matrix}[Si(Mo_2O_7)_6]H_8 \\ [Si(W_2O_7)]_6H_8\end{matrix}$$

$$[PO_6]H_7 \longrightarrow \begin{matrix}[P(Mo_2O_7)_6]H_7 \\ [P(W_2O_7]H_7\end{matrix}$$

Hiernach muß die Bor-Wolframsäure eine neunbasische Säure sein, die Kiesel-Wolframsäure eine achtbasische und die Phosphor-Molybdänsäure eine siebenbasische. Zur Zeit der Aufstellung der Theorie waren nur von der Kiesel-Wolframsäure achtbasische Salze bekannt. A. Rosenheim hat jedoch von der Phosphormolybdän- und Phosphor-Wolframsäure Salze mit 7 Molekülen Guanidin, in denen also die Säure in der Tat die geforderte Basizität zeigt, darzustellen vermocht. Miolati seinerseits vermochte ein Silbersalz mit 7 Atomen Ag darzustellen. Von der neunbasischen Borwolframsäure konnte man bis jetzt nur ein Merkurosalz darstellen.

Das Guanidinsalz enthält im höchsen Falle 6 Moleküle dieser Base.

Daß die Miolatischen Formeln für diese 3 Heteropolysäuren auch sonstigen Eigenschaften von ihnen gerecht werden, geht aus folgendem hervor: Die genannten drei Heteropolysäuren lassen sich auch als solche darstellen. Sie besitzen große Kristallisationskraft und sind sehr wasserreich. Sie enthalten bei dieser Formulierung:

$$[B(W_2O_7]_6)H_9 + 28H_2O$$
$$[Si(W_2O_7)_6[H_8 + 28H_2O$$
$$[P(W_2O_7)_6)]H_7 + 28H_2O$$

alle 28 Moleküle H_2O und sind isomorph. Sie bilden tetragonale Oktaeder. Außer dieser isomorphen Reihe mit 28 H_2O gibt es noch eine isomorphe trigonale Reihe mit 22 H_2O.

Wesentlich ist nun, daß sich bei allen diesen Säuren jene 28 bzw. 22 Moleküle H_2O bei niedrigerer Temperatur verflüchtigen als dasjenige Wasser, von dem die sauren H-Atome der Säure stammen. Dieses Wasser kann nicht ohne tiefgreifende Veränderungen der Säuren vertrieben werden.

Auch der Isomorphismus der drei genannten Säuren erklärt sich am besten auf Grund der aufgestellten Formeln.

Die große Mannigfaltigkeit der Verbindungen, die weniger als 12 Moleküle Molybdänsäure auf 1 Molekül Zentralsäure enthalten, erklärt sich dadurch, daß die 6 O-Atome

der zentralen Säure nicht alle durch Reste Mo_2O_7 ersetzt sind, oder daß an ihre Stelle Reste MoO_4 treten:

$$\left[As^{(Mo_2O_7)_5}_{O}\right]H_7 \cdot 7CN_3H_5$$

Bei anderen Säuren wie der Ueberjod- und Tellursäure, deren gewöhnliche Formen 6 Atome O enthalten (s. S. 4) ist die Grenze beim Ersatz der 6 O-Atome durch 6 Reste MoO_4 erreicht:

$$[J^{VII}(MoO_4)_6]Na_5 + 13H_2O$$
$$[Te^{VI}(MoO_4)_6]H_6 \cdot 6CN_3H_5 + 6H_2O$$

Diese Vorstellung über die Konstitution der Heteropolysäuren hat auch Licht verbreitet über gewisse Molybdänate und Wolframate, die von jeher in der anorganischen Chemie Gegenstand der Untersuchung waren. Ueber ihre Konstitution konnte man sich kein befriedigendes Bild machen. Zu den interessantesten Salzen dieser Art gehören die Metawolframate. Man erhält sie beim Kochen der normalen Wolframate mit Wolframsäure. Sie sind farblos, durchweg leicht löslich, und dadurch von den anderen Wolframaten unterschieden, daß Säuren aus ihren Lösungen keine Wolframsäure fällen. Sie sind sämtlich wasserhaltig. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$4WO_3 \cdot Me^{I}_2O \cdot nH_2O$$

Auch die freie Säure ist darstellbar. Sie enthält auf 4 Moleküle WO_3 etwa 9 Moleküle Wasser.

H. Copaux hat die eigentümliche Beobachtung gemacht, daß das Kaliummetawolframat isomorph ist mit dem Kaliumkieselduodeciwolframat und dem Kaliumborduodeciwolframat.

$$\left[Si(W_2O_7)_6\right]^{H_4}_{K_4} + 16H_2O$$
$$\left[B(W_2O_7)_6\right]^{H_4}_{K_5} + 16H_2O$$

Des weiteren ist die Metawolframsäure isomorph mit der trigonalen Reihe der Phosphor-bor-kiesel-duodeciwolframsäure (s. o. S. 11):

$$[P(W_2O_7)_6]H_7 + 22H_2O.$$

Hiernach müssen nach Copaux auch die Metawolframate Duodeciwolframverbindungen sein und zu den Hetero-

polysäuren gerechnet werden. Es fragt sich aber, wer in ihnen die Aufgabe der zentralen Säure übernimmt. Diese Rolle schreibt Copaux der schwachen Säure Wasser zu. Man muß annehmen, daß die beiden H-Atome eines Wassermoleküls die Zentralatome vorstellen. Indem sich an sie H_2O-Moleküle durch Nebenvalenzen des O anlagern, entstehen »Aquosäuren«. Sind es 5, so entstehen eine Säure mit im ganzen 6 O-Atomen:

$$O\begin{matrix} H \cdots\cdots (OH_2)_2 \\ H \cdots\cdots (OH_2)_3 \end{matrix} = [H_2O_6]H_{10}$$

Werden in dieser Säure die 6 OAtome durch 6 Reste W_2O_7 ersetzt, so kommt man zu einer Säure der Zusammensetzung:

$$[H_2(W_2O_7)_6]H_{10}.$$

Diese liegt nach Copaux den Metawolframaten zugrunde. Die Formeln des Kalium- und Bariummetawolframates und der hydratischen Metawolframsäure selbst sind nunmehr folgende, wobei ich die isomorphen Salze der entsprechenden Kiesel-Bor- und Phosphor-Wolframsäureverbindungen daneben setze

$$\left[H_2(W_2O_7)_6\right]\begin{matrix} H_4 \\ K_6 \end{matrix} + 16H_2O \text{ isom. mit} \left[Si(W_2O_7)_6\right]\begin{matrix} H_4 \\ K_4 \end{matrix} + 16H_2O$$

$$\left[H_2(W_2O_7)_6\right]\begin{matrix} H_4 \\ Ba_3 \end{matrix} + 25H_2O \quad » \quad » \quad \left[B(W_2O_7)_6\right]\begin{matrix} H_4 \\ Ba_{2,5} \end{matrix} + 25HO_2$$

$$\left[H_2(W_2O_7)_6\right]H_{10} + 22H_2O \quad » \quad » \quad \left[P(W_2O_7)_6\right]H_7 + 22H_2O$$

Diese Formeln lassen den Isomorphismus aller dieser Verbindungen verständlich erscheinen.

Ihre Richtigkeit wird dadurch erwiesen, daß, wie Rosenheim fand, die getrennt geschriebenen H_2O-Moleküle sich beim Erhitzen anders verhalten als diejenigen, deren H-Atome Bestandteile des Anions oder Kations bilden.

Die ersteren sind leicht zu entfernen, ohne daß die Eigenschaften der Salze sich ändern. Sie entweichen meist schon bei Temperaturen von 100—120°, während die inneren H_2O-Atome bei dieser Temperatur noch ganz fest sitzen.

Rosenheim hat dann festgestellt, daß noch andere Polywolframate und auch Polymolybdänate auf solche Hetero-

polysäuren mit Aquomolekülen als zentralen Säuren zurückgeführt werden müssen. Ich erwähne von diesen noch das gewöhnliche Ammonmolybdänat, dem eine der Formeln:

$$7MO_3 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 4H_2O \text{ oder } 12MoO_3 \cdot 6(NH_4)_2O \cdot 7H_2O,$$

zwischen denen die Analyse nicht entscheiden kann, zukommt.

Es hat sich herausgestellt, daß diesem Salz dieselbe Aquosäure wie den Metawolframaten zugrunde liegt, daß aber in dieser die 6 O-Atome durch 6 Reste MoO_4 ersetzt sind:

$$\left[H_2(MoO_4)_6\right]^{(NH_4)_5}_{H_5}$$

Andere Wolframate und Molybdänate leiten sich von wasserärmeren Aquosäuren wie:

$$[H_2O_5]H_8;\ [H_2O_4]H_6$$
$$[H_2O_3]H_4;\ [H_4O_9]H_{14}$$

ab. Ich bemerke schließlich noch, daß auch die übliche Formel des Borax durchaus nicht bewiesen ist. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß auch dem Borax eine solche Aquoheterosäure zugrunde liegt von der Formel:

$$[H_2O_3]H_4,$$

da 2 H_2O-Moleküle im Natriumtetraborat sehr fest sitzen. Werden in dieser Säure 2 O-Atome durch je 2 Reste BO_2 ersetzt, so kommt man zur Formel des Borax:

$$\left[H_2\overset{(BO_2)_4}{O}\right]^{H_2}_{Na_2} + 8H_2O$$

Unter den organischen Säuren ist u. a. die Salicylsäure zur Bildung von Komplexen sehr befähigt und zwar sowohl von komplexen Anionen als auch von komplexen Kationen. Von den ersteren kannte man bisher solche, die auf ein Metallatom 2 und 3 Salicylsäurereste enthalten:

$$[Me^{III}(OC_6H_4COO)_2]Me^{I};\ [Me^{III}(OC_6H_4COO)_3]Me^{III}$$
$$[Me^{II}(OC_6H_4COO)_2]Me^{II}$$

Auch Oxosalicylato-Anionen wurden schon beobachtet, nämlich beim 4-wertigen Vd und beim 6-wertigen Os;

$$[OVd(OC_6H_4COO)_2]K_2$$
$$[O_2Os(OC_6H_4COO)_2]K_2$$

Während die Bildung der Anionen auf die Wirkung der

Phenolhydroxylgruppe der Salicylsäure zurückzuführen ist, kommt der Salicylsäure als Carbonsäure die Fähigkeit zu, das für alle Carbonsäuren charakteristische Ferrikation zu bilden, das auf 3 Atome Eisen 6 Säurereste enthält:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]x$$

Die vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse einer Untersuchung darüber, welche Komplexe die Salicylsäure und die Oxynaphtoesäure mit der Molybdänsäure zu geben vermag. Hierbei stellte sich heraus, daß sie einmal Oxoacidoanionen von charakteristischer Farbe gibt, sodann fand ich, daß es auch Salicylsäure-Molybdänsäure-Verbindungen gibt, die zu den Heteropolysäuren zu rechnen sind, insofern in ihnen auf ein Molekül Salicylsäure mehrere Moleküle Molybdänsäure kommen. Hierbei zeigte sich außerdem eine neue bis jetzt nicht erklärbare Isomerie.

Endlich enthält die Arbeit den Nachweis, daß eine von M. Claaß dargestellte Salicylsäureeisenverbindung nicht einheitlich ist, und daß die von Claaß auf Grund der Annahme, die Verbindung sei einheitlich, gezogenen Schlüsse unzutreffend sind. Im Anschluß hieran wurden noch einige Salze der Hexasalicylatotriferribase mit anorganischen Säuren dargestellt.

Verbindungen der Molybdänsäure mit aromatischen ortho-Oxysäuren (Salicylsäure und α-Oxynaphtoësäure).

Allgemeiner Teil.

Die Fähigkeit der Salicylsäure mit Schwermetallen komplexe Anionen zu bilden ist bekannt. Als Fälle führe ich bei dreiwertigen Metallen die tiefroten Disalicylatoferriate (I)[1]) und die ziegelroten Trisalicylatoferriate (II)[1]) an, bei zweiwertigen die smaragdgrünen Salicylatocuproate (III)[2]) und die blaugrünen Salicylatonickeloate (IV)[3]).

I. $[Fe^{III}(OC_6H_4COO)_2]K + 4\,H_2O$
II. $[Fe^{III}(OC_6H_4COO)_3]K_3 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$
III. $[Cu^{II}(OC_6H_4COO)_2]K_2$
IV. $[Ni^{II}(OC_6H_4COO)_2]K_2 + 4\,H_2O$

Da die Molybdänsäure sich in vieler Hinsicht wie ein Schwermetallhydroxyd verhält, schien es möglich, daß auch sie mit der Salicylsäure komplexe Anionen bilden könnte.

Ich fand bei einer diesbezüglichen Untersuchung, daß es in der Tat derartige sehr charakteristische Anionen gibt, bei denen außerdem eine eigentümliche Isomerie auftritt.

Schon die Gelbfärbung, die beim Kochen sowohl von Molybdänsäure in Alkalisalicylatlösung als auch von Salicylsäure in Alkalimolybdänatlösung eintritt, zeigt, daß eine Reaktion zwischen beiden Säuren stattfindet.

Indessen konnte aus den so erhaltenen gelben Lösungen der Träger dieser Farbe nicht abgeschieden werden. Man erhält vielmehr aus ihnen braunrote Verbindungen, von denen weiter unten die Rede sein wird.

---

1) Weinland und A. Herz, An. Chem. 400. 219. 1913.
2) Piria, J.B. 1855. 485.
3) G. A. Barbieri, Chem. Zentr. 1916. II. 1011.

Dagegen bekommt man eine ausgezeichnet kristallisierte tiefgelbe Verbindung aus der gelben Lösung, die man beim Kochen von Molybdänsäure und Salicylsäure mit einer Mischung von Pyridin und Wasser erhält (s. die Einzelheiten im Versuchsteil). Sie enthält, was das Wesentliche ist, auf ein Molekül Molybdänsäure zwei Moleküle Salicylsäure, ihre Zusammensetzung erscheint aber dadurch weniger einfach, daß sie ein annomales Pyridinsalz vorstellt. Ich schreibe sie der Uebersichtlichkeit halber sogleich in ihrer Konstitutionsformel, obgleich die diesbezügliche Erörterung erst weiter unten folgen wird:

$$4[O_2Mo(OC_6H_4COO)_2]H_2 \cdot 9C_5H_5N + 4H_2O$$

Das Salz bildet dicke, gelbe, ungleich sechsseitige Tafeln. Die 4 Moleküle Wasser verflüchtigen sich im Vakuum über Chlorcalcium, wobei die gelbe Farbe bestehen bleibt. Dasselbe wasserfreie Salz bekommt man, wenn man statt in wässeriger in methylalkoholischer Lösung arbeitet. So erhält man es in kleinen Täfelchen, die zu sternförmigen Aggregaten vereinigt sind. Ein Lösungsmittel, aus dem sich das wasserhaltige oder das wasserfreie Salz umkristallisieren ließe, habe ich nicht gefunden. Vielmehr erhält man bei derartigen Versuchen neue Verbindungen. Beim Erhitzen mit wenig Wasser verwandelt sich das Salz scheinbar ohne in Lösung zu gehen vollständig in ein fleischrotes Pulver. Derartige fleischrote Körper bilden sich auch direkt bei der Darstellung der erstgenannten gelben Verbindung. Aber unter diesen Umständen ist es unmöglich, ein einheitliches Salz zu erhalten. In viel heißem Wasser dagegen löst es sich völlig. Aus der Lösung erhält man dieselbe fleischrote Verbindung. Diese enthält gerade umgekehrt wie der ursprüngliche gelbe Körper auf ein Molekül Salicylsäure zwei Moleküle Molybdänsäure. Ich formuliere es vorläufig in der Art, daß der Rest Mo_2O_7 ein O-Atom der Salicylsäure ersetzt:

$$8[C_7H_4O_2(Mo_2O_7)]H_2 \cdot 9C_5H_5N$$

Dagegen erhält man aus einer Lösung des gelben Körpers in heißem Methylalkohol eine neue, aber immer noch gelbe, kristallisierte Verbindung, die bemerkenswerterweise wie der fleischrote Körper auf ein Molekül Salicyl-

säure zwei Moleküle Molybdänsäure enthält, im Pyridingehalt aber von jenem abweicht. Behandelt man diese Verbindung mit heißem Wasser, so geht sie in eine fleischrote über, deren Anion unverändert ist, die aber im Basengehalt sich geändert hat. Sie besitzt also das gleiche Anion wie die fleischrote Verbindung, die man aus dem gelben Disalicylatomolybdänat mit heißem Wasser bekommt, nur ist sie einfacher zusammengesetzt als diese.

Die gelbe Verbindung, die aus Methylalkohol auskristallisiert, enthält außerdem noch Methylalkohol. Ihre Formel ist:

$$6[C_7H_4O_2(Mo_2O_7)]H_2 \cdot 7C_5H_5N + 3CH_3OH$$

Von der dem erstgenannten gelben Pyridinsalz zugrundeliegenden Säure (1 Molybdänsäure zu 2 Salicylsäure) konnte ich noch ein Chinolinsalz und ein Tetramethylammoniumsalz darstellen, wobei allerdings der Gehalt an Base immer wieder ein anderer ist:

$$[O\ Mo\ OC_6H_4COO)_2]H_2 \cdot 3C_9H_7N$$

$$7[O_2Mo(OC_6H_4COO)_2]\ N(CH_3)_4)_2 + 1C_6H_4(OH)COOH + 16H_2O$$

Die Chinolinverbindung wird in methylalkoholischer Lösung dargestellt. Sie bildet strahlige gelbe Häufchen. Aus ihren Lösungen in heißem Wasser oder Methylalkohol konnte ich keinen einheitlichen Körper erhalten. Das Tetramethylammoniumsalz wird in wässeriger Lösung dargestellt. Es bildet eben solche dicke ungleich sechsseitige gelbe Tafeln wie das Pyridinsalz. Seiner Zusammensetzung nach ist es in Beziehung auf seinen Gehalt an Base normal im Gegensatz zum Pyridin- und Chinolinsalz. Aber es enthält etwas mehr als 2 Moleküle Salicylsäure auf 1 Molekül Molybdänsäure und zwar auf 7 Moleküle Molybdänsäure 15 Moleküle Salicylsäure statt 14. Es ist aber trotzdem wohl nicht daran zu zweifeln, daß auch ihm dasselbe Anion wie jenen zugrunde liegt, und daß 1 Molekül Salicylsäure als solches in der Verbindung enthalten ist:

$$7[O_2Mo(OC_6H_4COO)_2](N(CH_3)_4)_2 + 1C_6H_4(OH)\ COOH + 16H_2O$$

Auch aus den Lösungen dieser Verbindung in heißem Wasser oder Methylalkohol konnte ich keine einheitliche Verbindung erhalten.

Wie oben schon erwähnt, werden Lösungen von Molyb-

dänaten, wenn man sie mit Salicylsäure erhitzt, oder solche von Salicylaten, wenn man sie mit Molybdänsäure erhitzt, zwar intensiv gelb, aber eine gelbe Verbindung läßt sich aus ihnen nicht zur Abscheidung bringen. Dagegen erhielt ich aus ihnen eine neue Gruppe von Salicylsäure-Molybdänsäure-Verbindungen, die durch braunrote Farbe ausgezeichnet sind, aber nur geringe Kristallisationskraft zeigen. Sie bilden braune Pulver; nur beim Natriumsalz beobachtete ich unter dem Mikroskop sehr kleine rotbraune Nadeln.

Die Zusammensetzung der drei von mir beobachteten Salze dieser Reihe ist nicht gleich.

Beim Ammoniumsalz ist das Verhältnis von Molybdänsäure zu Salicylsäure wie 2 : 3; beim Kaliumsalz wie 7 : 11 und beim Natriumsalz, das ich nicht ganz rein darzustellen vermochte, etwa wie 1 : 1.

Ich formuliere diese Körper vorläufig einmal als Doppelverbindungen und zwar den Ammoniumkörper als eine solche von einem Molekül eines Monosalicylatomolybdänates und einem Molekül eines Disalicylatomolybdänates:

$$\left[O_2Mo(OC_6H_4COO)_2\right]^{H}_{NH_4} +$$

$$\left[O_2M\begin{matrix}(OC_6H_4COO)\\O\end{matrix}\right]^{H}_{NH_4} + 1H_2O$$

den Kaliumkörper als eine solche von 3 Monosalicylatomolybdänaten und 4 Molekülen Disalicylatomolybdänat:

$$4\left[O_2Mo(OC_6H_4COO)_2\right]^{H}_{K} +$$

$$3\left[O_2Mo\begin{matrix}(OC_6H_4COO)\\O\end{matrix}\right]^{H}_{K} \quad 2H_2O$$

Das Natriumsalz enthält lediglich Monosalicylatomolybdänsäure:

$$\left[\begin{matrix}O_2MoOC_6H_4COO\\O\end{matrix}\right]H_2$$

Das neue dieser braunroten Reihe wäre also, daß bei ihren Gliedern die M o n o salicylatomolybdänsäure auftritt.

Alle diese braunroten Körper lösen sich in Wasser mit gelber Farbe. Aber aus diesen Lösungen scheiden sich die Verbindungen nicht wieder aus.

Es erhob sich nun die Frage, ob die Fähigkeit solche komplexe Säuren mit der Molybdänsäure zu bilden, auf die

aromatischen ortho-Oxysäuren beschränkt ist, oder ob auch meta- und para-Oxysäuren derartige Verbindungen geben können. Die Untersuchung hierüber ergab, daß meta- und para-Oxybenzoesäure sich nicht mit Molybdänsäure zu verbinden vermögen, während die α-Oxynaphtoesäure hierzu imstande ist. Danach erscheint es, als ob nur ortho-Oxysäuren sich mit Molybdänsäure vereinigen könnten, wovon weiter unten bei der Erörterung der Konstitution noch die Rede sein wird.

Was die von mir beobachteten Verbindungen der α-Oxynaphtoesäure mit Molybdänsäure betrifft, so gleichen sie im allgemeinen denen mit Salicylsäure. Ich erhielt wiederum ein gelbes Pyridinsalz einer Säure, die aus einem Molekül Molybdänsäure und zwei Molekülen α-Oxynaphtoesäure besteht:

$$7[O_2Mo(OC_{10}H_6COO)_2]H_2 \cdot 13C_5H_5N + 1C_{10}H_6(OH)COOH$$

Sie enthält wie das Tetramethylammoniumsalz der entsprechenden Disalicylatomolybdänsäure auf 7 Moleküle Molybdänsäure 15 Moleküle α-Oxynaphtoesäure. Man wird also in ihr wie bei jener ein Molekül α-Oxynaphtoesäure als solches annehmen müssen.

Behandelt man diese Verbindung mit heißem Wasser, so erleidet sie die gleiche Umwandlung wie die entsprechende Disalicylatoverbindung. Sie geht in eine Verbindung über, die auf zwei Moleküle Molybdänsäure ein Molekül α-Oxynaphtoesäure enthält, die aber nicht wie die entsprechende Salicylatoverbindung ein fleischrotes, sondern ein gelblichgraues Pulver ist:

$$\left[2MoO_3 \cdot C_{10}H_6 \begin{matrix} C \\ O \end{matrix} \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}\right] 1C_5H_5N$$

(über diese Formel s. weiter unten bei der Konstitutionsbesprechung).

Bei der Behandlung mit Methylalkohol dagegen erleidet sie in Beziehung auf das Anion keine Veränderung. Auch die Farbe bleibt gleich, nur der Pyridingehalt wird kleiner und außerdem spaltet sich das Molekül α-Oxynaphtoesäure, das ich in der Formel als ganzes Molekül gesondert geschrieben hatte, ab:

$$\left[O_2Mo(OC_{10}H_6COO)_2\right]^{HC_5H_5N}_{HC_5H_5N} + 5H_5O$$

Diese Verbindung ist sehr gut kristallisiert.

Was die Konstitution der angeführten Verbindungen betrifft, so kommt hierbei fürs erste in Betracht, daß Phenylhydroxylgruppen besonders befähigt sind mit Schwermetallhydroxyden zu reagieren. Dies zeigt sich an den äußerst charakteristischen komplexen Anionen, die Brenzkatechin mit 3-wertigem Eisen, Aluminium und 2-wertigem Kobalt bildet, von denen ich die folgenden anführe:

$[Fe(OC_6H_4O)_2]Me^{I}$
tiefviolett

$[Fe(OC_6H_4O)_3]Me^{III}$
tiefrot

$[Co(OC_6H_4O)_2]Me^{II}$
blaßrot

$[Co(OC_6H_4O)_3]Me^{IV}$
blaßrot.

Hieraus wurde auch geschlossen, daß die oben S. 6 erwähnten Salicylatoferrisäuren und die andern Salicylatoschwermetallsäuren durch Reaktion der Phenolhydroxylgruppen mit den Metallhydroxylgruppen entstanden sind.

Dies wird auch für die Molybdänsäure zutreffen, zumal R. F. Weinland in Gemeinschaft mit Fr. Gaisser[1]) eine Reihe von farbigen Verbindungen beobachtet hat, in denen Molybdänsäure-Brenzkatechin-Anionen enthalten sind:

$$\left[\overset{O_3}{Mo(OC_6H_4O)}\right]^{H}_{NH_4} + \tfrac{1}{2}H_2O$$

$$\left[\overset{O_2}{Mo(OC_6H_4O)_2}\right]H_2 \,.\, 1C_5H_5N$$

Dazu kommt, daß die Carboxylgruppe aromatischer Säuren zur Reaktion mit Molybdänsäure nicht befähigt ist, denn nach meinen Versuchen reagiert weder Benzoesäure, noch Phtalsäure mit Molybdänsäure beim Kochen mit wässerigem Pyridin.

Ich möchte annehmen, daß in den oben beschriebenen Salicylsäure-(α-Oxynaphtoesäure-)Verbindungen die Phenolhydroxylgruppe mit der Molybdänsäure reagiert hat. Es

1) Unveröffentlichte Untersuchungen.

handelt sich zunächst um eine Gruppe von Verbindungen, in denen das Verhältnis Molybdänsäure zu Salicylsäure (α-Oxynaphtoesäure) gleich 1 : 2 ist. Das Pyridinsalz Nr. 1 wäre dann so konstituiert:

$$O_2Mo\langle^{OH}_{OH} + \begin{matrix}HOC_6H_4COOH\\HOC_6H_4COOH\end{matrix} =$$
$$\left[O_2Mo\langle^{O\cdot C_6H_4COO}_{O\,.\,C_6H_4COO}\right]H_H + 2H_2O$$

Die Verbindung ist dann anomales Pyridinsalz dieser zweibasischen Säure, insofern auf 4 Moleküle von ihr 9 Moleküle Pyridin kommen statt nur 8. Es sind bei dieser Verbindung 3 Moleküle des normalen mit 1 Molekül eines anomalen Salzes vereint:

$$3[O_2Mo(OC_6H_4COO)_2]H_2\cdot 2C_5H_5N +$$
$$[O_2Mo(OC_6H_4COO)_2]H_2\cdot 3C_5H_5N + 4H_2O$$

Solche anomalen Salze des Ammoniaks und organischer Basen sind nicht allzu selten. Ich erwähne z. B. ein solches Chlorid des Chinolin:

$$HCl\cdot 2C_9H_7N$$

Dasselbe Anion liegt ferner dem gelben Chinolinsalz und dem gelben Tetramethylammoniumsalz zugrunde. Das Chinolinsalz ist ein anomales Salz. Es enthält auf ein Molekül Säure 3 Moleküle Chinolin. Das Tetramethylammoniumsalz ist normal:

$$\left[O_2Mo\langle^{OC_6H_4COO}_{OC_6H_4COO}\right]H_H\cdot 3C_9H_7N$$
$$7\left[O_2Mo\langle^{OC_6H_4COO}_{OC_6H_4COO}\right]N(CH_3)_4N(CH_3)_4 + 1C_6H_4(OH)\,COOH + 16H_2O$$

Für die beiden gelben Verbindungen der α-Oxynaphtoesäure gilt natürlich dasselbe. Die erste ist ein saures Pyridinsalz und zwar sind bei ihr 6 Moleküle des normalen mit einem Molekül eines Monopyridinsalzes vereinigt:

$$6\left[O_2Mo\langle^{OC_{10}H_6COO}_{OC_{10}H_6COO}\right]HC_5H_5N\,HC_5H_5N +$$
$$\left[O_2Mo\langle^{OC_{10}H_6COO}_{OC_{10}H_6COO}\right]HC_5H_5N_H + 1C_{10}H_6(OH)COOH$$

Die andere, die man aus der Lösung der ersten in Methylalkohol bekommt, ist das Normalsalz:

$$\left[O_2Mo\langle^{OC_{10}H_6COO}_{OC_{10}H_6COO}\right]HC_5H_5N\,HC_5H_5N + 5H_2O$$

Für diese Konstitution spricht ferner, daß, wie A. Rosenheim und A. Bertheim gefunden haben, Molybdänsäure in alkalischer Lösung mit Salicylaldehyd eine in gelben Prismen kristallisierende Verbindung gibt von der Formel:

$$O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4CHO\\OC_6H_4CHO\end{matrix}$$

Desgleichen erhält man nach jenen Autoren aus Salicylsäuremethylester in methylalkoholischer Lösung eine Verbindung der Zusammensetzung:

$$O_2Mo\begin{matrix}OCH_3\\OC_6H_4COOCH_3\end{matrix}$$

Auch diese Verbindung ist gelb gefärbt. Die gelbe Farbe tritt also stets auf, wenn die Phenolhydroxylgruppe der Salicylsäure reagiert hat, gleichgültig ob es sich um komplexe Säuren oder um Nichtelektrolyte handelt.

Die dem in Rede stehenden gelben Pyridinsalz zugrunde liegende Salicylatomolybdänsäure gehört in die große Gruppe der Oxo-acido-säuren vom Typus etwa der Fluorsulfonsäure oder der Carbonatouranate oder der Molybdänatooxalate:

$$\left[U\begin{matrix}O_2\\(CO_3)_3\end{matrix}\right](NH_4)_4 + 2H_2O$$

$$\left[MoC_2\begin{matrix}O_3\\O_4\end{matrix}\right]K_2 + H_2O$$

Die zweite Gruppe der von mir beobachteten Verbindungen betrifft die braunen Körper Nr. 7—9. Von ihnen enthält das Natriumsalz auf 1 Molekül Molybdänsäure 1 Molekül Salicylsäure. Man wird wohl annehmen dürfen, daß auch hier die Phenolhydroxylgruppe reagiert hat.

Wir haben es also hier mit einem Mononatriummolybdänat zu tun, in dem ein O-Atom durch den Salicylsäurerest ersetzt ist:

$$\left[Mo\begin{matrix}O_3\\OC_6H_4COO\end{matrix}\right]\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}$$

Die beiden andern braunen Verbindungen mit dem Verhältnis Molybdänsäure zu Salicylsäure wie 2 : 3 und 7 : 11 erscheinen dann als Doppelverbindungen von Salzen dieser Monosalicylatomolybdänsäure mit solchen der Disalicylatomolybdänsäure:

$$\left[O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COO\\OC_6H_4COO\end{matrix}\right]\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix} + \left[O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COO\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix} + 1H_2O$$

$$4\left[O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COO\\OC_6H_4COO\end{matrix}\right]\begin{matrix}H\\K\end{matrix} + 3\left[O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COO\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}H\\K\end{matrix} + 2H_2O$$

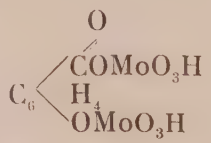
Die dritte Gruppe der von mir beobachteten Salicylsäure- (α-Oxynaphtoesäure-)Molybdänsäure-Verbindung enthält umgekehrt wie die erste Gruppe auf 1 Molekül Salicylsäure 2 Moleküle Molybdänsäure. Zu ihr gehören 4 Pyridinsalze, nämlich die beiden fleischroten Salicylsäureverbindungen Nr. 10 und 12, ferner die gelbe Salicylsäureverbindung Nr. 11 und endlich die gelblich-graue α-Oxynaphtoesäureverbindung Nr. 13.

Der eine fleischrote Körper Nr. 10 und der gelblichgraue Körper Nr. 13 bilden sich beim Kochen der Pyridinverbindungen der ersten Gruppe Nr. 1 und 5 mit Wasser.

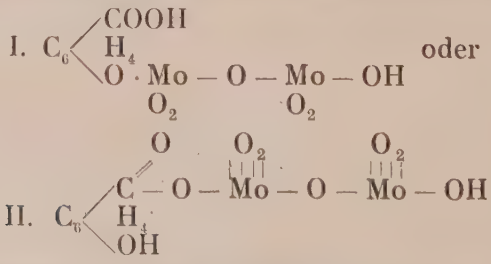
Der gelbe Körper Nr. 11 kristallisiert aus der Lösung des Pyridinkörpers Nr. 1 (von der ersten Gruppe) in Methylalkohol aus.

Aus diesem gelben Körper entsteht beim Kochen mit Wasser der andere fleischrote Körper Nr. 12.

Bei der Frage nach der Konstitution der Verbindungen dieser Gruppe handelt es sich zunächst darum, ob von den beiden Molekülen Molybdänsäure, die sie enthalten, das eine mit der Phenolhydroxylgruppe, das andere mit der Carboxylgruppe reagiert hat:



oder ob die beiden Moleküle Molybdänsäure als Dimolybdänatgruppen mit der Phenol- oder Carboxylgruppe reagiert hatten:



Die erstere Annahme scheint mir nicht zuzutreffen, da, wie wir oben sahen, die Carboxylgruppe aromatischer Säu-

ren mit Molybdänsäure meist nicht zu reagieren vermag. Dagegen tritt, wie durch die neueren Untersuchungen besonders von A. Rosenheim und seinen Schülern bei den Heteropolysäuren der Molybdänsäure und bei den Polymolybdänaten festgestellt worden ist, sehr gerne die 2-wertige Gruppe Mo_2O_7 in solchen Verbindungen auf. Daher möchte ich sie auch in diesen Verbindungen annehmen.

Ich bevorzuge hier die Formel I, bei der das O-Atom der Phenolhydroxylgruppe durch den Rest Mo_2O_7 ersetzt worden ist, und zwar wieder, weil es bei den gelben Verbindungen sicher so der Fall ist, und weil die Carboxylgruppe aromatischer Säuren, wie schon mehrfach gesagt, zur Bildung derartiger Verbindungen meist nicht befähigt ist.

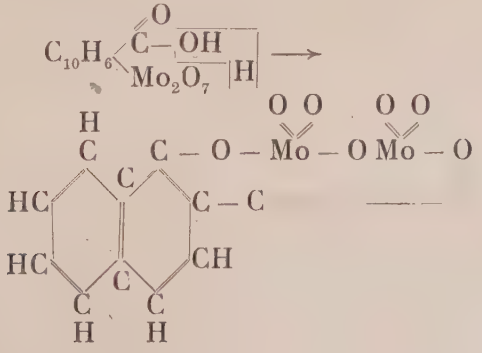
Die Formel des gelben Körpers Nr. 11, der aus Methylalkohol auskristallisiert, wäre hiernach:

$$5\left[C_6H_4\begin{matrix}COO\\Mo_2O_7\end{matrix}\right]\begin{matrix}HC_5H_5N\\H\end{matrix} + \left[C_6H_4\begin{matrix}COO\\Mo_2O_7\end{matrix}\right]\begin{matrix}HC_5H_5N\\HC_5H_5N\end{matrix} + 3CH_3OH$$

Es fragt sich jetzt, welche Konstitution dann die in bezug auf das Anion gleich zusammengesetzten fleischroten Verbindungen Nr. 10 und 12 und die gelblich-graue α-Oxynaphtoesäureverbindung Nr. 13 besitzen. In dieser Hinsicht ist die Tatsache, daß der α-Oxynaphtoesäurekörper den analytischen Werten zufolge nicht die dem gelben Körper entsprechende Formel:

$$\left[C_{10}H_6\begin{matrix}COOH\\Mo_2O_7\end{matrix}\right]HC_5H_5N$$

haben kann, sondern ein Molekül H_2O weniger enthält, als dieser Formel entspricht, von Wichtigkeit. Dieses Wasser kann nicht anders austreten, als indem das H-Atom der Dimolybdänsäuregruppe mit der Hydroxylgruppe der Carboxylgruppe sich vereinigt:

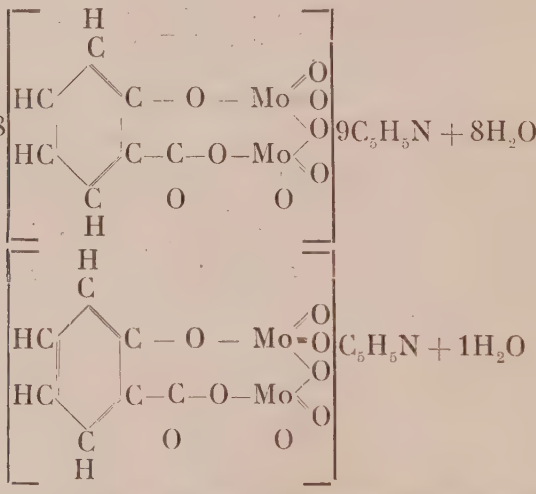


Das Pyridin muß dann, da keine sauren H-Atome mehr vorhanden sind, als ganzes Molekül vermutlich mittels einer Nebenvalenz des N an einem der beiden Mo-Atome sitzen.

Die beiden fleischroten Salicylsäurekörper Nr. 10 und 12, die wie der gelbe Nr. 11 auf ein Molekül Salicylsäure zwei Moleküle Molybdänsäure enthalten:

$$8[C_7H_4O_2(Mo_2O_7]H_2 \cdot 9C_6H_5N$$
$$[C_7H_4O_2(Mo_2O_7)]H_2 \cdot C_5H_5N$$

müssen ihrer Farbe wegen anders konstituiert sein als dieser (s. seine Formel weiter oben). Da sie auf dieselbe Weise entstehen wie der Oxynaphtoesäurekörper, und dieser eine Art inneren Anhydrides darstellt, halte ich es für möglich, daß sie analog konstituiert sind:



Allerdings entsprechen hier die analytischen Werte nicht diesen Anhydriden, sondern Verbindungen, aus denen das Wasser nicht abgespalten ist. Das Wasser muß also, wenn die Anhydridformel zutrifft, in Form von ganzen Molekülen in den Verbindungen enthalten sein.

Im Vakuum über Schwefelsäure entweicht dieses Wasser allerdings nicht.

Möglicherweise ist aber auch die Isomerie der gelben und der beiden fleischroten Verbindungen ganz anders zu erklären.

Zum Schluß möchte ich noch bemerken, daß die Tatsache, daß nur ortho-Oxysäuren mit Molybdänsäure solche

Verbindungen geben, sich vielleicht so erklären läßt, daß das Molybdänatom eine Nebenvalenz gegen das Carbonylsauerstoffatom der Carboxylgruppe hin äußert. Solche Nebenvalenzbindungen sind bekanntlich für die inneren Komplexsalze charakteristisch. Hierbei entstehen meistens 5- oder 6-gliedrige Ringe. Im obigen Fall sind sie 6-gliedrig. Das Molybdän hat dann die Koordinationszahl 6.

Dagegen würden sie bei meta-Oxybenzoesäure 7- und bei der Paraoxybenzoesäure 8-gliedrig sein. Solche Ringe mit mehr als 6 Gliedern bilden sich aber weniger leicht.

Versuchsteil.

I. Verbindungen mit dem Verhältnis 1 Molybdänsäure : 2 Salicylsäure und 1 Molybdänsäure : 2 α-Oxynaphtoesäure.

(Farbe bei allen gelb).

Nr. 1. Pyridinsalicylatomolybdänat mit 4 H_2O.

Zur Darstellung dieses Salzes erhitzt man 2,9 g Molybdänsäureanhydrid mit 19,6 g Salicylsäure und 11,06 g Pyridin (Molybdänsäure : Salicylsäure : Pyridin = 1 : 7 : 7) in 90 ccm Wasser in einem Erlenmayerkolben auf dem Wasserbad. Es tritt sogleich Gelbfärbung ein, die sich allmählich verstärkt. Sobald sich neben der unverändert am Boden sitzenden Molybdänsäure ein fleischroter Körper zeigt, hört man mit Erhitzen auf und filtriert die gelbe Lösung heiß ab. Aus dem Filtrat kristallisiert im Laufe eines Tages das in Rede stehende Pyridinsalz aus, meist zusammen mit farblosem Pyridinsalicylat. Dies entfernt man durch Waschen mit kaltem Aethylalkohol. Man trocknet über Chlorcalcium, wobei die Verbindung ihr Wasser nicht verliert.

Man erhält die Verbindung auch, wenn man zur Darstellung etwas andere Mengen von Molybdänsäure usw. nimmt. Die Ausbeute ist jedoch beim oben angegebenen Verhältnis am besten.

Der Körper bildet dicke, tiefgelbe, ungleich sechsseitige Tafeln. Ueber seine Entwässerung siehe Körper Nr. 2. Ein Lösungsmittel, aus dem er unzersetzt umkristallisiert werden könnte, wurde nicht gefunden. Ueber das Verhalten gegen Wasser und Methylalkohol wird weiter unten bei Körper 10 und 11 berichtet. Säuren und Laugen lösen ihn in der Wärme unter Zersetzung.

Analysen:

Molybdänsäure bestimmte ich stets so, daß ich den Körper in Schwefelammonium löste, aus dieser Lösung mit Schwefelsäure das Molybdänsulfid fällte und dieses vorsichtig im Porzellantiegel röstete.

0,1838 g Sbst. : 0,0443 g MoO_3
0,3324 » » : 0,0804 » »
0,2386 » » : 8,905 ccm n/10 HCl[1])
0,3004 » » : 10,96 » » »
0,2474 » » : 11,3 » N (22° 737 mm)
0.2703 » » : 0,5026 » CO_2

$$3\left[O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COO\\OC_6H_4COO\end{matrix}\right]HC_5H_5N + \left[O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COO\\OC_6H_4COO\end{matrix}\right]H \cdot 3C_5H_5N + 4H_2O$$

(Mol.-Gew. 2392,8).

Ber.: 24,05 MoO_3 5,27 N 29,73 Pyr 50,65 C
Gef.: 24,10 » 5,13 » 29,52 » 50,71 »
24,18 » 28,86 »

Nr. 2. Wasserfreies Pyridinsalicylatomolybdänat.

Während, wie erwähnt, das gelbe Pyridinsalicylatomolybdänat über Chlorcalcium kein Wasser verliert, gibt es im Vakuum über Chlorcalcium sein Wasser vollständig ab. Die Farbe wird dabei ein wenig blasser.

0,4644 g des ursprünglichen Körpers verloren unter diesen Umständen innerhalb $4^1/_2$ Tagen 0,0154 g an Gewicht. Für die $4H_2O$ ist ein Verlust von 0,014 g berechnet. Zum Beweis dafür, daß der Gewichtsverlust nicht etwa durch Verflüchtigen von Pyridin zustandegekommen war, wurde im entwässerten Salz eine Pyridinbestimmung gemacht:

0,1919 g Subst.: 7,377 ccm n/10 HCl = 30,41 % Pyr. Für den wasserfreien Körper (Mol.-Gew. 2320,7) ist berechnet: 30,68 % Pyridin.

---

1) Zur Pyridinbestimmung wurde die Substanz mit Natronlauge destilliert, das übergegangene Pyridin in Wasser aufgefangen und mit n/10 HCl titriert Dabei diente Methylorange und eine Vergleichslösung als Indikator. S. Z. An. Chem. 80. 429 (1913).

Hiernach hatte der Körper in der Tat sein Wasser und kein Pyridin verloren.

Der so entwässerte Körper nimmt auch im Vakuum über Schwefelsäure nicht weiter an Gewicht ab. Er verliert also auch hierbei kein Pyridin. Beim Erwärmen im Trockenschrank auf 100° zersetzt sich der Körper unter phenolartigem Geruch.

Diese wasserfreie Verbindung erhält man aber auch direkt, wenn man bei der Darstellung nicht in wässeriger sondern in methylalkoholischer Lösung arbeitet.

Man erhitzt 1,4 g Molybdänsäure mit 2,8 g Salicylsäure und 8,0 g Pyridin (Molybdänsäure zu Salicylsäure : Pyridin = 1 : 2 : 10) in 60 ccm Methylalkohol in einem Erlenmayerkolben 6—8 Stunden am Rückflußkühler. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisiert der Körper aus, meist zusammen mit farblosem Pyridinsalicylat, das mit Aethylalkohol weggewaschen werden kann.

Auch hier entsteht, wenn man mit etwas anderen Verhältnissen arbeitet, derselbe Körper, doch ist Ausbeute und Reinheit am günstigsten bei 1 : 2 : 10.

Der Körper kristallisiert in kleinen Täfelchen, die zu sternförmigen Aggregaten vereinigt sind. Seine Farbe ist schwefelgelb. Wasser, Methylalkohol, Säuren und Laugen gegenüber verhält sich der wasserfreie Körper wie der wasserhaltige.

Analysen:

0,1994 g Subst. : 0,0492 g MoO_3
0,0928 » » : 0,0228 » »
0,2244 » » : 8,536 ccm n/10 HCl
0,2182 » » : 8,43 » » »
0,1764 » » : 0,3351 g CO_2

$$3\left|O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COO\\OC_6H_4COO\end{matrix}\right|HC_5H_5N + \left|O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COO\\OC_6H_4COO\end{matrix}\right|H_2 \cdot 3C_5H_5N$$

(Mol.-Gew. 2320,7)

Ber. : 24,83 MoO_3 30,68 Pyr 52,24 C
Gef. : 24,67 » 30,09 » 51,81 »
: 24,57 » 30,62 »

Nr. 3. Chinolindisalicylatomolybdänat.

Diese Verbindung erhält man nur aus methylalkoholischer Lösung, nicht aus wäßriger.

Man erhitzt 1,4 g Molybdänsäure mit 2,8 g Salicylsäure und 12,9 g Chinolin (Molybdänsäure : Salicylsäure : Chinolin = 1 : 2 : 10) in 60 ccm Methylalkohol in einem Erlenmayerkolben 6—8 Stunden am Rückflußkühler. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich die gelbe Chinolinverbindung aus, meist vermischt mit Spuren von farblosem Chinolinsalicylat, die durch Waschen mit kaltem Aethylalkohol entfernt werden. Getrocknet wird über Chlorcalcium.

Der Körper kristallisiert in zitronengelben strahligen Häufchen, die aus Säulchen oder Täfelchen bestehen. Auch für ihn gibt es kein Umkristallisationsmittel. Aus der Lösung in heißem Wasser scheidet sich nicht wie etwa beim Pyridinkörper, eine neue fleischrote Salicylsäure-Molybdänsäure-Verbindung aus, sondern weiße Körper, die im wesentlichen Chinolin-Molybdänat vorstellen.

Analysen:

0,5726 g Subst. : 0,1026 g MoO_3
0,3525 » » : 0,0646 » »
0,0845 » » : 0,1871 » CO_2
0,1582 » » : 7,8 ccm N (13° 737,5 mm)

$$\left[O_2Mo\langle\begin{matrix}OC_6H_4COO\\OC_6H_4COO\end{matrix}\right]H\cdot 3C_9H_7N$$

(Mol.-Gew. 919,14)

Ber. : 17,89 MoO_3 61,09 C 5,22 N
Gef. : 17,92 » 60,39 » 5,71 »
: 18,18 »

Nr. 4. Tetramethylammonium-disalicylatomolybdänat.

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man 1,4 g Molybdänsäure mit 4,2 g Salicylsäure und 27 g 10%iger Tetramethylammoniumhydroxydlösung (Molybdänsäure : Salicylsäure : Tetramethylammoniumhydroxyd = 1 : 3 : 3) und 20 ccm H_2O 6—8 Stunden im Erlenmayerkolben am Rückflußkühler. Aus der gelben heißfiltrierten Lösung scheidet sich die Verbindung in guter Ausbeute aus. Man befreit die Kristalle von der Mutterlauge durch Absaugen und Abtupfen mit Filtrierpapier und trocknet über Chlorcalcium.

Die Verbindung bildet dicke gelbe Tafeln. In Wasser

löst sie sich mit gelber Farbe. Aus der Lösung kristallisiert Salicylsäure aus. Bei der Behandlung mit Methylalkohol in der Hitze scheidet sich zunächst ein weißes Molybdänat ab.

Analysen:

0,1349 g Subst.: 0,0318 g MoO_3
0,0950 » » 0,0224 » »
0,0864 » » 4 ccm N (17,75° 726 mm)
0,1852 » » 8,7 » » (17,5° 727 »)
0,1089 » » 0,1816 g CO_2
0,1274 » » 0,2119 » »

$$7\left[O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COO\\OC_6H_4COO\end{matrix}\right]N\cdot(CH_3)_4 + + 1\,C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + 16\,H_2$$

(Mol.-Gew. 4250)

Ber. 23,72 MoO_3 4,61 N 45,46 C
Gef. 23,57 » 5,19 » 45,48 »
23,58 » 5,28 » 45,36 »

Nr. 5. Pyridin-di α-oxynaphtoatomolybdänat.

Zur Darstellung erhitzt man 2,9 g Molybdänsäure und 26,3 g α-Oxynaphtoesäure mit 11 g Pyridin (Molybdänsäure : α-Oxynaphtoesäure : Pyridin = 1 : 7 : 7) und 50 g H_2O eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler. Es bildet sich in der Flüssigkeit ein braunes Oel. Man filtriert heiß und stößt zuletzt mit einer feinen Glasspitze das Filter durch, damit das Oel abfließen kann, während unverbrauchte Oxynaphtoesäure und Molybdänsäure auf dem Filter bleiben. In dem Oel findet im Laufe einiger Stunden die Kristallisation des in Rede stehenden Körpers statt. Man saugt dann auf gehärtetem Filter ab und wäscht mit Alkohol, bis nur noch der schön gelbe Körper auf dem Filter zurückbleibt. Man streicht ihn auf Ton und trocknet über Chlorcalcium.

Die Verbindung bildet schöne, gelbe Stäbchen. Durch heißes Wasser wird sie in einen gelblich-grauen Körper (Nr. 13) übergeführt. In Methylalkohol löst sie sich gelb und aus der Lösung scheidet sich die gelbe Verbindung Nr. 6 ab.

Analysen:

0,1977 g Subst.: 0,0423 g MoO_3
0,3043 » » 0,0651 » »

0,0952 g Subst.: 0,2028 g CO_2
0,3520 » » 13,4 ccm N (17,5° 740 mm)

$$6\left[O_2Mo\begin{matrix}OC_{10}H_6COO\\OC_{10}H_6COO\end{matrix}\right]HC_5H_5N\cdot HC_5H_5N + \left[O_2Mo\begin{matrix}OC_{10}H_6COO\\OC_{16}H_6COO\end{matrix}\right]HC_5H_5N\cdot H + 1\,C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$$

(Mol.-Gew. 4730)

Ber. 21,31 MoO_3 58,35 C 3,85 N
Gef. 21,40 » 58,10 » 4,28 »
21,39 »

Nr. 6. Normales Pyridindi-α-Oxynaphtoatomolybdänat.

Man erhitzt 1 g des obigen gelben Pyridinsalzes Nr. 5 mit 30 ccm Methylalkohol im Erlenmayerkölbchen am Rückflußkühler unter Schütteln, bis sich das Salz fast völlig gelöst hat. Dann filtriert man sogleich. Aus der gelben Lösung scheidet sich beim Erkalten die fragliche Verbindung in Form einer gelben kristallinen Kruste aus. Man streicht auf Ton und trocknet über Chlorcalcium.

U. d. M. beobachtet man gelbe Tafeln.

Analysen:

0,3080 g Subst.: 0,0686 g MoO_3
0,1072 » » 0,2488 » CO_2
0,0942 » » 0,2050 » »
0,1024 » » 3,8 ccm N (11,25° 738 mm)
0,2118 » » 7,8 » » (12° 737 mm)

$$\left[O_2Mo\begin{matrix}OC_{10}H_6COO\\OC_{10}H_6COO\end{matrix}\right]H\cdot C_5H_5N + 5\,H_2O$$

(Mol.-Gew. 650,2)

Ber. 22,15 MoO_3 59,06 C 4,306 N
Gef. 22,27 » 59,21 » 4,29 »
59,3 » 4,23 »

II. Verbindungen, die auf ein Molekül Molybdänsäure weniger als 2 Moleküle Salicylsäure enthalten.

(Farbe bei allen braunrot.)

Nr. 7. Natriummonosalicylatomolybdänat.

0,7 g Molybdänsäure werden mit 2,4 g Natriumsalicylat (Molybdänsäure : Natriumsalicylat = 1 : 3) in 30 ccm Wasser

am Rückflußkühler erhitzt, bis sich fast alle Molybdänsäure gelöst hat. Die heiß filtrierte Lösung läßt man bei 70—80° verdampfen. Wenn sie ganz konzentriert geworden ist, scheidet sich das Salz aus. Man streicht auf Ton, wäscht mit Aethylalkohol und trocknet über Chlorcalcium.

Trotz vieler Versuche gelang es mir auf diese Weise nie den reinen Körper zu erhalten.

Die Verbindung bildet ein braunrotes Pulver, U. d. M. feine rot durchscheinende Nadeln. Sie löst sich in heißem Wasser mit gelber Farbe, scheidet sich aber aus dieser Lösung nicht wieder aus. In sehr viel Methylalkohol löst sie sich schwach gelblich; auch aus dieser Lösung läßt sie sich nicht mehr erhalten.

Analysen:

I. 0,2854 g Subst.: 0,1135 g MoO_3 = 39,77% MoO_3
0,2854 » » 0,0686 » Na_2SO_4 = 7,78% Na
0,3489 » » 0,3527 » CO_2 = 27,57 % C

$MoO_3 : C : Na = 1 : 8,32 : 1,23$

Der Körper war offenbar durch Natriumsalicylat verunreinigt. Dieses wurde bei der zweiten Darstellung mit Alkohol weggewaschen.

II. 0,3976 g Subst.: 0,6420 g MoO_3 = 41,3% MoO_3
0,3976 » » 0,0756 » Na_2SO_4 = 6,155 % Na
0,1586 » » 0,1260 » CO_2 = 21,67 % C

$MoO_3 : C : Na = 1 : 6,296 : 0,93$

Danach mußte auch freie MoO_3 den Körper verunreinigen. Ein weiterer Versuch gab wieder wesentlich andere Werte, aber auch ein Verhältnis, das eine Verunreinigung durch MoO_3 möglich erscheinen läßt:

III. 0,2146 g Subst.: 0,0970 g MoO_3 = 45,2 % MoO_3
0,2146 » » 0,0450 » Na_2SO_4 = 6,79 % Na

$MoO_3 : Na = 1 : 0,94$

0,2618 g Subst.: 0,1197 g MoO_3 = 45,72 % MoO_3
0,2618 » » 0,0522 » Na_2SO_4 = 6,54 % Na

Immerhin lassen diese Werte es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß dem Natriumsalz eine Säure der Formel

$$\left[O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COO\\O\end{matrix}\right]H_2$$

zugrunde liegt.

Nr. 8. Ammoniumsalz.

Man erhitzt 1,1 g Ammoniumcarbonat mit 2,8 g Salicylsäure und 0,7 g Molybdänsäure in 30 ccm Wasser am Rückflußkühler 4–5 Stunden. Die heiß filtrierte orangegelbe Lösung läßt man bei 70—80° verdunsten. Wenn sie ganz konzentriert geworden ist, scheiden sich rotbraune Flocken aus. Diese werden wie das Kaliumsalz Nr. 9 weiter behandelt.

Rotbraunes Pulver, u. d. M. undeutliche Klumpen. Gegen Wasser und Methylalkohol verhält es sich wie das Natriumsalz.

Analysen:

0,1256 g Subst.: 0,0490 g MoO_3
0,0940 » » 0,0365 » »
0,1344 » » 0,1672 » CO_2
0,0900 » » 0,1143 » »
0,1078 » » vorgelegt 23,46 ccm n/10 HCl
zurücktitriert mit 20,59 ccm n/10 NaOH
0,1296 » » 0,0508 g MoO_3

$$\left[O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COO\\OC_6H_4COO\end{matrix}\right]\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix} + \left[O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COO\\O\end{matrix}\right]\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix} + 1\,H_2O$$

(Mol.-Gew. 736)

Ber.	39,13	MoO_3	34,24 C	4,63	NH_3
Gef.	39,01	»	33,97 »	4,53	»
	38,83	»	34,64 »		
	39,20	»			

Nr. 9. Kaliumsalz.

Beim Erhitzen von 1,4 g Molybdänsäure mit 4,2 g Salicylsäure und 1,8 g Kaliumhydroxyd (Molybdänsäure : Salicylsäure : Kaliumhydroxyd = 1 : 3 : 3) in 20 ccm Wasser auf dem Wasserbad bilden sich braune flockige Klumpen. Man saugt sie ab, streicht sie auf Ton, wäscht mit Alkohol und trocknet über Chlorcalcium.

Braunrotes Pulver u. d. M. undeutliche Klumpen. Gegen Wasser und Methylalkohol verhält es sich wie das Natriumsalz.

Analysen:

0,2468 g Subst.: 0,0894 g MoO_3,
0,3032 » » 0,1100 » »

0,2125 g Subst.: 0,0782 g Mo_3,
0,2468 » » 0,0553 » K_2SO_4
0,1246 » » 0,1529 » CO_2
0,0523 » » 0,0640 » »

$$4\left[O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COOH\\OC_6H_4COOK\end{matrix}\right] + 3\left[O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_4COOH\\O\end{matrix}\right]K + 2H_2O$$

(Mol.-Gew. 2756)

Ber.	36,57	MoO_3	9,93	K	33,53 C
Gef.	36,22	»	10,05	»	33,47 »
	36,28	»			33,38 »
	36,8	»			

III. Verbindungen mit dem Verhältnis 2 Molybdänsäure zu 1 Salicylsäure und 2 Molybdänsäure zu 1 α-Oxynaphtoesäure.

(Farbe fleischrot, gelblich-grau und gelb.)

Nr. 10. Fleischrote Pyridinverbindung.

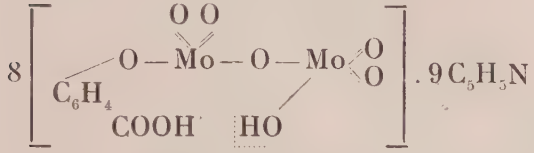
Man erhitzt eine kleine Menge des gelben Pyridinsalicylatomolybdänats Nr. 1 oder 2 mit wenig Wasser, bis der gelbe Körper völlig in den fleischroten übergeführt ist. (Etwa 1 g mit etwa 10 g H_2O.)

Einen sich hierbei zugleich bildenden weißen Körper (wohl Pyridinsalicylat) entfernt man durch Schlemmen des fleischroten Körpers mit Wasser und schließliches Auskochen mit Aethylalkohol. Gut übereinstimmende Analysen ergaben, daß man auf diesem Wege einen einheitlichen Körper erhält. Die Einheitlichkeit geht auch daraus hervor, daß sich derselbe Körper aus der wässerigen Lösung des gelben Pyridinsalzes ausscheidet. Man darf jedoch hierbei nicht mehr Wasser nehmen als zur Lösung eben erforderlich ist; sonst treten neue farblose Körper auf. Man trocknet über Chlorcalcium.

Die Verbindung ist ein fleischrotes Pulver, u. d. M. so gut wie farblose Körnchen. Noch feucht wird es von Wasser zersetzt, getrocknet jedoch nur schwer angegriffen, da es in diesem Zustand sehr schlecht benetzt wird. Von Laugen wird es unter Zersetzung, von Säuren gelb gelöst.

Analysen:

0,2144	g	Subst.:	0,1196	g	MoO_3
0,1800	»	»	0,1008	»	»
0,1339	»	»	0,0748	»	»
0,3747	»	»	8,01	ccm	n/10 HCl
0,4113	»	»	8,746	»	» »
0,4456	»	»	9,38	»	» »
0,3166	»	»	0,3372	g	CO_2



(Mol.Gew. 4119)

Ber.	55,93	MoO_3	17,28	Pyr	29,42 C
Gef.	55,78	»	16,9	»	29,05 »
	55,86	»	16,85	»	
	55,86	»	17,0	»	

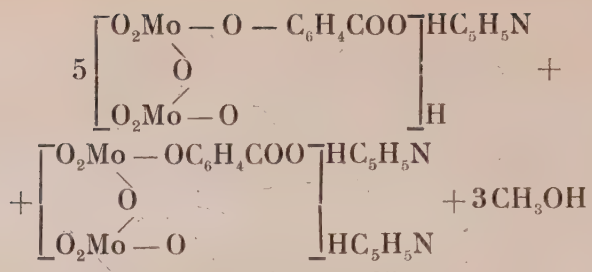
Nr. 11. Gelbe Pyridinverbindung.

Man erhitzt 0,7 g des wasserfreien gelben Pyridindisalicylatomolybdänats Nr. 2 mit 30 ccm Methylalkohol im Erlenmayerkölbchen am Rückflußkühler unter Schütteln, bis sich das Salz fast völlig gelöst hat. Dann filtriert man sogleich. Aus der gelben Lösung scheidet sich beim Erkalten die fragliche Verbindung in Form einer hellgelben, kristallinen Kruste aus. Man streicht auf Ton und trocknet über Chlorcalcium.

U. d. M. beobachtet man undeutliche Klumpen. In warmem Wasser löst sich der Körper. Aus der Lösung scheidet sich eine fleischrote Verbindung aus.

Analysen:

0,1818	g	Subst.:	0,0978	g	MoO_3
0,1370	»	»	0,0736	»	»
0,1372	»	»	0,039	»	»
0,4827	»	»	10,64	ccm	n/10 HCl
0,3074	»	»	6,902	»	» »
0,2440	»	»	5,322	»	» »
0,1622	»	»	0,1779	g	CO_2
0,1890	»	»	0,2086	»	»



(Mol.-Gew. 3205)

Ber.	53,91	MoO_3	17,28	Pyr	29,95 C
Gef.	53,8	»	17,44	»	29,91 »
	53,86	»	17,76	»	30,1 »
	53,72	»	17,25	»	

Das Vorhandensein von Methylalkohol wurde bewiesen, indem 1,2 g Substanz in Natronlauge in 30 ccm gelöst wurde. Davon destillierte ich 20 ccm heraus, verdünnte sie mit verdünnter Schwefelsäure zu 45 ccm und destillierte davon 30 ccm heraus:

I. Zu 2 ccm dieses Destillates gab ich 2 ccm verdünnte Schwefelsäure, einen Tropfen 5%ige Manganochloridlösung, 2 Tropfen 5%ige Kaliumpermanganatlösung und 5 Tropfen 5%ige Oxalsäurelösung. Dazu das doppelte Volumen konzentrierter Schwefelsäure und dann ohne abzukühlen etwa 0,1 g Morphin. Es trat Violettfärbung ein.

II. 10 ccm des Destillates oxydierte ich wie bei I zu Formaldehyd. Dann versetzte ich mit Schwefelsäure und destillierte wieder. Im Destillat konnte der Formaldehyd nachgewiesen werden:

a) 2 ccm Milch und 2 ccm Destillat gaben mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet einen violetten Ring.

b) Das Destillat mit Ammoniumhydroxyd eingedampft gab Hexamethylentetramin, was dadurch erkannt wurde, daß man mit Quecksilberjodidjodkalium und Salzsäure schöne sechsseitige Kristalle erhielt.

Nr. 12. Normale fleischrote Pyridinverbindung.

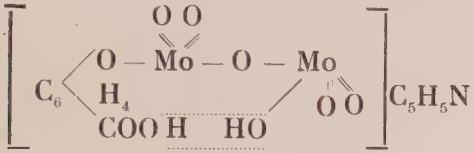
Aus der Lösung der gelben Pyridinverbindungen Nr. 11 mit dem Verhältnis Molybdänsäure zu Salicylsäure wie 2 : 1 in Wasser scheidet sich eine neue Verbindung in Form eines

fleischroten Pulvers — unter d. M. farblose Körnchen — aus. Man streicht sie auf Ton und trocknet über Chlorcalcium.

Sie unterscheidet sich von der Verbindung Nr. 10 nur durch ihren Pyridingehalt.

Analysen:

0,2320 g Subst.: 0,1324 g MoO_3
0,4409 » » 8,697 ccm n/10 HCl
0,1033 » » 0,1057 g CO_2



(Mol.-Gew. 505,1)

Ber.: 57,02 MoO_3 15,66 Pyr 28,51 C
Gef.: 57,07 » 15,60 » 27,91 »

Nr. 13. Gelblichgraues Pyridinsalz (vgl. S. 25).

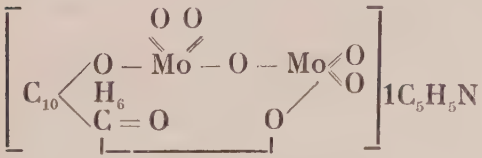
Zur Darstellung erhitzt man 1 g des gelben Pyridinsalzes Nr. 5 (Molybdänsäure: α-Oxynaphtoesäure = 1:2) mit 50 ccm Wasser am Rückflußkühler mehrere Stunden.

Der gelbe Körper wandelt sich dabei in einen gelblichgrauen Körper um, den man absaugt, mit Alkohol wäscht, auf Ton aufstreicht und über Chlorcalcium trocknet.

Die Verbindung ist u. d. M. undeutlich kristallin.

Analysen:

0,1218 g Subst.: 0,0656 g MoO_3
0,0735 » » 0,0974 » CO_2
0,0430 » » 0,0570 » »
0,0950 » « 2,1 ccm N (10,2° 735 mm).



(Mol.-Gew. 536)

Ber.: 53,73 MoO_5 35,82 C 2,61 N
Gef.: 53,86 » 36,14 » 2,53 »
36,15 »

Ueber Eisenverbindungen der Salicylsäure.

Allgemeiner Teil.

Bei einer Untersuchung über die Verbindungen, die das 3-wertige Eisen mit Salicylsäure bildet, hatten Weinland und Herz[1]) gefunden, daß es drei Arten solcher Verbindungen gibt:

Einmal solche, in denen das dreiwertige Eisen mit der Salicylsäure komplexe Säuren bildet.

Die zweite Gruppe waren Verbindungen; in denen das 3-wertige Eisen mit der Salicylsäure jene komplexe Base bildet, die die typische Form der Eisenverbindungen organischer Säuren überhaupt vorstellt.

Beide Gruppen wurden schon oben erwähnt s. S. 16.

Die Verbindungen der dritten Gruppe endlich wurden angesehen als Salze der bei der ersten Gruppe genannten Disalicylatoferrisäure mit der Base der zweiten Gruppe.

Gegen diese Auffassung der verschiedenen Eisenverbindungen der Salicylsäure wendet sich M. Claaß in einer im Archiv der Pharmazie veröffentlichten Arbeit[2]). Er erklärt die von Weinland und Herz als Alkalisalze komplexer Salicylatoferrisäuren angesehenen Verbindungen — s. o. erste Gruppe — als Doppelsalze vom Typus des Alauns und die Verbindungen der beiden anderen Gruppen als Ferrisalze zweier komplexer Salicylatoferrisäuren.

Ich bespreche zunächst die Behauptungen von Claaß über die Konstitution der von Weinland und Herz als Alkalisalze zweier komplexer Ferrisalicylatosäuren angesehenen Verbindungen (erste Gruppe von oben).

Man erhält die Alkalisalze der Disalicylatoferrisäure aus

1) An. Chem. 400, 219 (1913).
2) Arch. d. Pharm. 253, 342 (1915),

Eisenchlorid und überschüssigem Alkalisalicylat in wässeriger Lösung, z. B. das Kaliumsalz:

$$[Fe(OC_6H_4COO)_2]K + 4H_2O$$

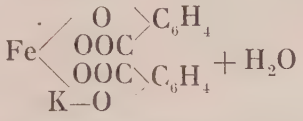
Es bildet ein dunkel-kupferrotes Pulver und löst sich in Wasser mit der tiefroten Farbe des Ferrirhodanids.

Die Salze der Trisalicylatoferrisäure erhält man unter denselben Bedingungen in alkoholischer Lösung z. B. das Rubidiumsalz:

$$[Fe(OC_6H_4COO)_3]Rb_3 + 2H_2O$$

Es stellt ein ziegelrotes Pulver dar und löst sich in Wasser feurig gelbrot.

Diese beiden Verbindungen sieht Claaß als »Doppelsalze« an. Dem ersten schreibt er die Formel



zu und betrachtet es als Analogon des Alauns. Diesen sieht er als Doppelsalz in dem Sinne an, wie man früher Doppelsalze von komplexen Salzen zu unterscheiden suchte.

Wenn die fragliche Verbindung wirklich dem Alaun entspricht, muß sie in wässeriger Lösung — immer der älteren Anschauung gemäß — in normales Ferrisalicylat und Kaliumsalicylat zerfallen, wie der Alaun in Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat:

$$Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

$$Fe_2\left(\begin{matrix}O\\C_6H_4COO\end{matrix}\right)_3 + C_6H_4\begin{matrix}OK\\COOK\end{matrix}$$

Ferrisalicylat und Kaliumsalicylat (dieser Zusammensetzung) könnten aber in wässeriger Lösung gar nicht nebeneinander bestehen, denn das Dikaliumsalicylat zerfällt mit Wasser sofort in das neutral reagierende Monokaliumsalicylat und ein Molekül Kaliumhydroxyd. Das letztere würde aber einen Teil des Ferrisalicylates zersetzen unter Abscheidung von Ferrihydroxyd. Das fragliche Salz scheidet sich jedoch gerade aus alkalischer Lösung aus, insofern man bei seiner Darstellung auf ein Molekül Eisenchlorid 4 Moleküle Salicylsäure und 7 Moleküle Kaliumhydroxyd nimmt:

$$Fe(OH)_3 + 2C_6H_4(OH)COOK = [Fe(OC_6H_4COO)_2]K + KOH + 2H_2O$$

Desgleichen ist es in Wasser unzersetzt löslich. Schon hiernach ist die Claaßsche Auffassung unhaltbar, denn auch im älteren Sinne wurde es stets als auf Komplexbildung beruhend angesehen, wenn ein Doppelsalz alkalibeständig war, wie es z. B. die von jeher für komplex gehaltenen Alkaliferrioxalate (übrigens nur bei großem Ueberschuß von Oxalsäure) sind.

Des weiteren müßten, wäre die Claaßsche Anschauung richtig, die Verbindungen, die Weinland und Herz als Alkalisalze der Trisalicylatoferrisäure ansehen, dieselbe Farbe haben, wie die Alkalisalze der Disalicylatoferrisäure; denn der Unterschied wäre ja nur der, daß bei diesen auf ein Molekül Ferrisalicylat ein Molekül Alkalisalicylat, bei jenen 3 Moleküle Alkalisalicylat kämen:

$$Fe_2\left(C_6H_4\overset{O}{COO}\right)_3 + C_6H_4\overset{OK}{COOK}$$

$$Fe_2\left(C_6H_4\overset{O}{COO}\right)_3 + 3C_6H_4\overset{OK}{COOK}$$

Der Farbenunterschied beider Verbindungsreihen ist aber groß: die wässerige Lösung der einen ist wie gesagt tief blutrot, die der anderen feurig gelbrot. Die Claaßsche Formulierung wird diesem Umstand nicht gerecht. Dem gegenüber erklärt die Auffassung von Weinland und Herz, daß man es mit Alkalisalzen komplexer Ferrisalicylsäuren zu tun hat, sowohl die Beständigkeit in alkalischer Lösung (auch die Salze der Trisalicylatoferrisäure scheiden sich aus alkalischer Lösung aus), als den Farbenunterschied beider Reihen vorzüglich; denn es gibt nicht wenige organische Säuren, die mit 3-wertigem Eisen, Chrom oder Aluminium alkalibeständige komplexe Säuren bilden, und weiterhin ist es nur natürlich, daß zwei verschiedene Säuren zweierlei Farben aufweisen. Das ist z. B. bei den beiden Säuren, die das Brenzkatechin mit dem dreiwertigen Eisen[1]) gibt, in ausgesprochenster Weise der Fall. Die Alkalisalze der Dibrenzkatechinatoferrisäure z. B.

$$[Fe(OC_6H_4O)_2]K \cdot H_2O$$

lösen sich in Wasser mit violetter Farbe, die der Tribenzkatechinatoferrisäure z. B.

1) Weinland und K. Binder, Ber. 45. 148. 1103, (1912).

$[Fe(OC_6H_4O)_3]K_3 \cdot 2H_2O$

mit tiefroter Farbe. Ueber die komplexe Natur dieser beiden Säuren kann kein Zweifel bestehen, da die Salze der roten Säure mit Alkalien sogar gekocht werden können, ohne sich zu zersetzen und auch von Alkalisulfiden und Cyaniden erst in der Hitze langsam gespalten werden.

Ueberhaupt ist, wie schon des öfteren erwähnt, die Salicylsäure zur Bildung komplexer Anionen sehr befähigt.

Sehen wir jetzt zu, ob die experimentelle Grundlage, auf die Claaß seine Auffassung über die Konstitution der fraglichen Verbindungen (S. 41) stützt, zutreffend ist.

Durch trockenes Erhitzen des von ihm zuerst dargestellten normalen blaßgrünen Ferrosalicylates auf 80—100° erhielt Claaß eine schwarze, in Wasser unlösliche Verbindung, die er als Ferridisalicylat bezeichnet. Da das Ferrosalicylat das Eisen zweifellos an die Carboxylsauerstoffatome gebunden enthält, nimmt Claaß an, daß dies auch in dem schwarzen, daraus entstehenden Körper der Fall sei und formuliert den Vorgang der Bildung des letzteren darnach folgendermaßen:

$$2Fe\begin{matrix}HO\\OOC\\OOC\\HO\end{matrix}\!\!>C_6H_4 + O = 2Fe\begin{matrix}O\\OOC\\OOC\\HO\end{matrix}\!\!>C_6H_4 + H_2O$$

Ich habe das Ferrodisalicylat nach den Angaben von Claaß dargestellt und es wie er einige Zeit an der Luft auf 80—100° erhitzt. Es nahm auch, wie Claaß schreibt, eine schwarze Farbe an, aber der so erhaltene, schwarze Körper enthält keineswegs, wie Claaß ohne weiteres annimmt, das gesamte Eisen im dreiwertigen Zustand, sondern wie ich feststellte, ganz erhebliche Mengen 2-wertigen Eisens. (Zum Nachweis von 2-wertigem Eisen in einem Ferrisalicylat löst man das betreffende Salz in verdünnter Salzsäure in der Hitze, kühlt ab und fügt eine frisch bereitete Lösung von Ferricyankalium hinzu. Ist 2-wertiges Eisen vorhanden, so tritt bald die bekannte Reaktion ein.) Ich bestimmte in einer Anzahl von Proben den Gehalt des schwarzen Körpers an 3-wertigem Eisen und erhielt dabei sehr schwankende Werte, sie lagen zwischen 5 und 14% (s. die Einzelheiten im Versuchsteil S. 53). In keiner Probe war das gesamte Eisen

3-wertig, bei den meisten war nur die Hälfte 3-wertig, bei einigen noch weniger. Das Gesamteisen betrug bei den von mir dargestellten Proben 16—17 %. Hieraus geht hervor, daß man es mit einem völlig uneinheitlichen Körper zu tun hat. Der von Claaß als Ferridisalicylat angesehene Körper ist das also keineswegs, sondern er stellt ein Gemenge von Salicylsäureverbindungen des 2- und 3-wertigen Eisens vor. Man hat ja auch von der Darstellung des Körpers her, und da er nicht im geringsten kristallinische Form zeigt, gar keine Gewähr dafür, daß er einheitlich ist. Man wird auch sonst in der präparativen Chemie nicht erwarten, durch Erhitzen eines Ferrosalzes an der Luft zu einem einheitlichen Ferrisalz zu gelangen; jedenfalls wird man nicht ein auf solche Weise entstandenes amorphes Pulver als einheitlich ansehen dürfen. Daß der Analyse nach zwei Moleküle Salicylsäure auf ein Atom Eisen kommen, ist selbstverständlich, da dies Verhältnis schon im ursprünglichen Körper bestand und beim Erhitzen sich keine Salicylsäure verflüchtigt. Dieser Umstand kann also nicht als Beweis für die Einheitlichkeit angeführt werden. Es hätte zum mindesten versucht werden müssen, den Körper irgendwie (in Alkohol usw.) zu lösen und eine kristallinische Verbindung daraus darzustellen.

Aus alledem ergibt sich, daß die Behauptung von Claaß, der schwarze Körper sei Ferridisalicylat unzutreffend ist und infolgedessen auch der von Claaß daraus gezogene Schluß auf die Konstitution des Kaliumdisalicylatoferriats. Da Claaß andere experimentelle Gründe nicht beibringt, bestehen die Konstitutionsformeln von Weinland und Herz nach wie vor zu Recht.

Die Einheitlichkeit des schwarzen Körpers von Claaß geht auch nicht daraus hervor, daß Claaß aus ihm mit Kaliumhydroxyd das Kaliumdisalicylatoferriat erhalten hat, denn dieses bildet sich stets, wie schon Weinland und Herz feststellten, wenn 3-wertiges Eisen und Salicylsäure in schwach alkalischer Lösung aufeinander einwirken (wie sich auch Kaliumferrocyanid stets bildet, wenn 2-wertiges Eisen, Blausäure und Alkali zusammentreffen). Das 2-wertige, in dem schwarzen Körper enthaltene Eisen wird unter diesen Umständen durch den Sauerstoff der Luft rasch oxydiert werden.

Schließlich sei hier noch betont, daß so einfach zusammengesetzte Ferrisalze organischer Säuren, wie es die beiden eben besprochenen Körper nach Claaß wären, nach den in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen gar nicht vorkommen (s. hierüber auch das folgende).

Ich wende mich nunmehr dem Ferrisalz zu, dem nach Weinland und Herz die Zusammensetzung

$$Fe_3(C_6H_4(OH)COO)_7(OH)_2$$

zukommt. Es wird von ihnen zur zweiten oben genannten Gruppe gerechnet, also als Salicylat der Hexasalicylatotriferribase angesehen (S. 40).

Man erhält diese Verbindung aus Eisenchlorid und Natriumsalicylat in der Hitze als braunen, wasserunlöslichen, pulverförmigen Niederschlag. Zur Befreiung von ausgeschiedener Salicylsäure wuschen ihn Weinland und Herz mit Alkohol. Claaß wusch ihn dagegen mit Aether und fand eine etwas andere Zusammensetzung, nämlich Eisen : Salicylsäure = 2 : 5 oder 3 : 7,5. während Weinland und Herz 3 : 7 ermittelten. Aussehen nnd Eigenschaften des Körpers sind aber dieselben, so daß beide Verbindungen, trotzdem die Claaßsche etwas mehr Salicylsäure enthält, doch der Konstitution nach zusammengehören müssen. Claaß sieht den Körper als Ferrisalz einer komplexen Pentasalicylatoferrisäure an:

$$Fe\left[\begin{matrix} & OH & \\ Fe(C_6H_4COO)_5 & & \\ & OH & \end{matrix}\right] + 2H_2O$$

und nennt ihn basisches Ferri-ferri-salicylat.

Wir müssen nun zuerst erörtern, wie man zur Kenntnis davon gelangte, daß die Ferrisalze organischer Säuren jene Base, die aus drei Atomen Eisen und 6 Säureresten besteht, enthalten. Die erste diesbezügliche Beobachtung machte R. F. Weinland[1]) und gleich darauf A. Werner[2]) bei den Chromiacetaten. Unter diesen gibt es ein grünes, basisches Salz der Zusammensetzung:

$$Cr_3(CH_3COO)_7(OH)_2 + 4H_2O$$

In ihm kann ein Essigsäurerest durch beliebige andere Säurereste ersetzt werden, z. B. durch Salzsäure, Jodwasser-

1) Ber. 41, 3236 (1908).

2) Ebenda 41, 3447 (1908).

stoffsäure, Schwefelsäure, Platinchloridchlorwasserstoffsäure, Hexachlorozinnsäure und Hexachloroantimonsäure, während die anderen 6 Essigsäurereste immer mit den 3 Chromatomen verbunden bleiben. Man hat es in den Verbindungen mit zweiionigen Salzen zu tun, die ein komplexes Kation enthalten, das aus drei Chromatomen und 6 Essigsäureresten besteht. Die genannten Salze sind daher folgendermaßen zu formulieren[1]):

$$\left[Cr_3(CH_3COO)_6\right]\begin{matrix}(OH)_2\\CH_3COO\end{matrix} + 4H_2O;\ Cl + 8H_2O;$$
$$J + 5H_2O;\ {}^1/_2\,SO_4 + 4H_2O;\ {}^1/_2\,PtCl_6 + 5H_2O;$$
$${}^1/_2\,SnCl_6 + 5H_2O;\ SbCl_6 + 10H_2O$$

Unter diesen hebe ich das Chloroplatinat hervor; es ist schwer löslich und bildet sehr schöne, grüne, vierseitige, gerade abgeschnittene Säulen. Der diesen Salzen zugrundeliegenden Base kommt also folgende Formel zu:

$$[Cr_3(CH_3COO)_6](OH)_3$$

Hiernach erscheint die Base dreisäurig. Das ist sie auch, obgleich sie in den meisten Salzen ein- oder zweisäurig auftritt. Ich führe einige solcher Salze an:

$$\left[Cr_3(CH_3COO)_6\right]\begin{matrix}Cr_2O_7\\CH_3COO\end{matrix} + 2H_2O$$

$$[Cr_3(CH_3COO)_6](CH_3COO)_3 + 3H_2O$$

$$\left[Cr_3(CH_3COO)_6\right]\begin{matrix}CrO_4\\Cl\end{matrix} + 4H_2O$$

$$\left[Cr_3(CH_3COO)_6\right]\begin{matrix}NO_3\\CH_3COO\\OH\end{matrix} + 2{,}5H_2O$$

$$\left[Cr_3(CH_3COO)_6\right]\begin{matrix}(CH_3COO)_2\\OH\end{matrix} + 4H_2O$$

Daß man es bei diesen Salzen mit einem Komplex zu tun hat, in dem das Chrom und die 6 Essigsäurereste miteinander verbunden sind, geht auch noch daraus hervor, daß die wässerige Lösung der Salze nicht wie die der gewöhnlichen Chromisalze durch Ammoniak gefällt wird, und daß auch mit Eisenchlorid keine Essigsäurereaktion eintritt. Die

1) Die in den folgenden Formeln in das Anion geschriebenen Hydroxylgruppen sind richtiger — als Hydroxogruppen — in das Kation zu schreiben.

Fällung von Chromoxyd durch Ammoniak findet beim Erhitzen langsam statt.

Daß diesen grünen Chromiacetaten die angegebene Konstitution tatsächlich zukommt, kann danach nicht mehr fraglich sein. Man hat sodann die analoge Base in den grünen Chromisalzen vieler anderer Fettsäuren nachweisen können und ganz neuerdings auch in den grünen wasserunlöslichen Chromibenzoaten [1]). Außerdem hat man violette Chromiacetate aufgefunden, denen Kationen zugrunde liegen, die wiederum aus 3 Chromatomen, aber weniger als 6 Essigsäureresten bestehen [2]). Hierbei hat man auch schöne Isomeriefälle beobachtet.

Es hat sich dann herausgestellt, daß den gewöhnlichen tiefroten Ferrisalzen der Fettsäuren auch ein solches komplexes Kation zugrunde liegt, z. B. den roten Ferriacetaten [3]) das Hexaacetato-triferrikation. Fügt man zu der tiefroten Lösung, die man aus Eisenchlorid und Natriumacetat bekommt, eine Lösung von Natriumplatinchlorid, so scheidet sich bald das dem oben angeführten Chloroplatinat der Chromibase analoge Chloroplatinat der Hexaacetato-triferribase in hell ziegelroten, mit dem Chromisalz isomorphen Kristallen aus:

$$\left[Fe_3(CH_3COO)_6\right]^{(OH)_2}_{1/2\,PtCl_6} + 5H_2O$$

Auch von dieser Base lassen sich Salze mit beliebigen anderen Säuren darstellen.

Die analoge Base wurde zunächst in den roten Ferriformiaten nachgewiesen und von Weinland und Herz in den Ferribenzoaten [4]). Die letzteren sind bekanntlich in Wasser unlöslich. Der fleischrote Niederschlag, den man aus einer Lösung von Alkalibenzoat auf Zusatz von Ferrisalz bekommt, ist das Benzoat der Hexabenzoatotriferribase:

$$\left[Fe_3(C_6H_5COO)_6\right]^{(OH)_2}_{C_6H_5COO}$$

Aus diesem Benzoat ließen sich in alkoholischer oder in Lösung in Aceton, bzw. Chloroform kristallisierte Benzoate

1) Weinland und H. Spanagel, Ber. 49, 1003. (1916).
2) Weinland und E. Büttner, Z. An. Chem. 75, 293. (1912).
3) Weinland und E. Gußmann, Ber. 42, 3881. (1909).
4) Ber. 45, 2662. (1912).

und bei Zusatz anorganischer Säuren auch kristallisierte Salze der Base mit diesen Säuren darstellen, z. B.:

$$\left[Fe_3(C_6H_5COO)_6\right]^{(OH)_2}_{ClO_4} + 3H_2O$$

$$\left[Fe_3(C_6H_5COO)_6\right]^{(OH)_2}_{1/2\ PtCl_6} + 2H_2O$$

$$\left[Fe_3(C_6H_5COO)_6\right]^{OH}_{(C_6H_5COO)_2}$$

$$\left[Fe_3(C_6H_5COO)_6\right](C_6H_5COO)_3$$

In einer letzten Arbeit endlich haben Weinland und Paschen[1]) nachgewiesen, daß ganz allgemein die Ferrisalze nicht substituierte Monocarbonsäuren mit offener Kette oder mit beliebigen Ringen dieses aus 3 Eisenatomen und 6 Säureresten bestehende Kation enthalten (nachgewiesen bei der α-Naphtoesäure, der Zimtsäure, der Brenzschleimsäure und der α-Phenylchinolin-4-carbonsäure), und daß die analoge Base auch den Ferrisalzen von Dicarbonsäuren zugrunde liegt (nachgewiesen bei den 3 Phtalsäuren, der Kampfersäure der Bernsteinsäure und der Fumarsäure). Soweit diese Ferrisalze wasserlöslich sind, lösen sie sich mit tiefroter Farbe; die unlöslichen zeigen mehr oder weniger rot oder gelbbraune Farbe, etwa wie die verschiedenen Ferrioxyde.

Ich gehe jetzt zur Besprechung der Konstitution des rostbraunen, in der Hitze gefällten Ferrisalicylats über, das Weinland und Herz als Monosalicylat einer Hexasalicylatotriferribase ansehen, während Claaß es als ein Ferrisalz einer Pentasalicylatoferrisäure betrachtet (s. o. S. 45). Diese Verbindung zeigt in ihrem gesamten Verhalten eine völlige Uebereinstimmung mit dem der Ferribenzoate (Farbe, Löslichkeit in Aceton und Alkohol). Schon hieraus konnte geschlossen werden, daß auch diesen Ferrisalicylaten das komplexe Hexasalicylatotriferrikation zugrunde liegt, und in der Tat ließen sich Salze dieses Kation mit anorganischen Säuren darstellen[2]). Sie zeigen teilweise, wie es bei diesen Salzen auch sonst nicht selten vorkommt, eine weniger einfache Zusammensetzung:

1) Z. An. Chem. 92, 81. 1915.
2) Weinland und Herz, An. Chem. 400, 226. (1913).

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_6H_4(OH)COO\\Cl\end{matrix} + 4{,}5H_2O;$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_6H_4(OH)COO\\Cl\end{matrix} + H_2O;$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_6H_4(OH)COO\\NO_3\end{matrix} +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO + 2H_2O$$

Diese Salze wurden aber nicht direkt aus dem oben genannten rostbraunen Salicylat gewonnen, sondern aus Eisenchlorid bzw. Nitrat und Lithiumsalicylat. Um den Beweis, daß dem rostbraunen Ferrisalicylat in der Tat die erwähnte Konstitution zukommt, bündig zu führen, habe ich direkt von dieser Verbindung aus in alkoholisch-wässeriger Lösung mittels Ueberchlorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure die entsprechenden Salze in kristallinischer Form dargestellt. Ihre Zusammensetzung entspricht folgenden Formeln:

I. $$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}NO_3\\C_6H_4(OH)COO\end{matrix} +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right](C_6H_4(OH)COO)_2 + 15H_2O \text{ bzw. } 4H_2O$$

II. $$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]ClO_4 +$$

$$2\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO + 4H_2O$$

III. $$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]SO_4 +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO + 8H_2O$$

Obgleich die Verbindungen u. d. M. durchaus einheitlich aussahen, halte ich es doch für möglich, daß sie Gemenge eines Salzes der Base mit einer anorganischen Säure und eines Salicylats derselben vorstellen. An der Tatsache, daß die Base vorliegt, ändert das aber natürlich nichts. Beim Sulfat tritt, wie aus der obigen Formel ersichtlich, noch eine neue Base auf, die auf 3 Atome Eisen nur 5 Salicyl-

säurereste enthält. Diese Base kommt bei solchen Salzen nicht selten vor, sie wurde namentlich auch bei den Ferribenzoaten beobachtet [1]).

Ich muß jetzt noch darauf eingehen, daß von Weinland und Herz in der braunroten Verbindung auf 3 Atome Eisen 7 Salicylsäurereste, von Claaß dagegen 7,5 gefunden wurden. Der Unterschied rührt von der verschiedenen Behandlung des Salzes nach der Fällung aus heißem Wasser her. Claaß wusch den getrockneten Körper mit Aether, Weinland und Herz behandelten ihn mit Alkohol. Das Verhältnis 3 : 7,5 ergibt verdoppelt 6 : 15. Eine solche Zusammensetzung wurde bei den Eisensalzen organischer Säuren und bei den Chromisalzen wiederholt beobachtet. Es handelt sich da um eine Doppelverbindung von einem Molekül Monosalicylat der Base mit einem Molekül Disalicylat derselben:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right](C_6H_4(OH)COO)_2 + 12H_2O$$

Durch die Behandlung mit Alkohol (nach Weinland und Herz) wurde 1 Molekül Salicylsäure aus dem Anion des einen Moleküls der Verbindung entfernt. Also auch diesen Umstand vermag die Auffassung von Weinland und Herz völlig befriedigend zu erklären.

Man sollte erwarten, daß Herr Claaß für seine Behauptung »die Konstitutionsformel von Weinland und Herz für diese Verbindung sei anfechtbar« und er glaube »die Verbindung anders interpretieren zu müssen« irgend welches experimentelle Material beibringe. Das ist aber nicht der Fall. Lediglich theoretisch wird die oben angeführte Konstitutionsformel, daß nämlich die Verbindung das Ferrisalz einer Pentasalicylatoferrisäure sei, abgeleitet. Das geschieht von der Voraussetzung aus, daß beim Zusatz von Eisenchlorid zu Natriumsalicylat zuerst ein normales Ferrisalicylat der Zusammensetzung:

$$Fe\begin{matrix}OOC\cdot C_6H_4OH\\OOC\cdot C_6H_4OH\\OOC\cdot C_6H_4OH\end{matrix}$$

1) Ber. 45, 2667. 1912.

ausfalle. Das trifft aber in keiner Weise zu. Wie Weinland und Herz zeigten, und auch Claaß fand, ist der erstmals ausgeschiedene Körper schon ein basisches Salz mit dem Verhältnis Eisen: Salicylsäure = 3 : 7 bzw. 3 : 7,5. Und auch bei allen anderen durch Fällung erhaltenen Ferrisalzen wurde niemals ein derartiges normales Salz beobachtet. Stets werden, stöchiometrisch gesprochen, basische Salze gefällt, und diesen liegt ausnahmslos das Triferrihexasäurerest-Kation zugrunde. Auch die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Alkaliacetat verläuft momentan unter Bildung des Hexaacetatokomplexes. Wie schon einmal erwähnt, gibt es im bisherigen Sinne einfach zusammengesetzte Ferrisalze etwa wie

$$Fe(OOC \cdot C_6H_4 \cdot OH)_3 \text{ oder } Fe\overset{(OOC \cdot C_6H_4OH)_2}{OH}$$

überhaupt nicht.

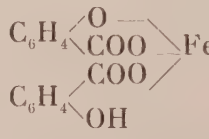
Da mithin die Voraussetzung für die Ableitung der Claaßschen Formel unzutreffend ist, brauche ich auf die Ableitung selbst nicht weiter einzugehen.

Es ist bemerkenswert, daß Herr Claaß, der den von R. F. Weinland mehrfach geführten experimentellen Beweis dafür, daß in den alkalihaltigen Verbindungen der ersten Gruppe komplexe Salicylatoferrisäuren enthalten sind, nicht gelten lassen will, in dem eben besprochenen Falle nicht ansteht, ohne experimentelle Gründe eine Salicylatoferrisäure anzunehmen, die wesentlich komplizierter zusammengesetzt ist, und für die es gar keine Analogie gibt.

Ebensowenig bespricht Claaß die experimentellen und theoretischen Unterlagen, die Weinland und Herz für ihre Annahme einer Base in den Salzen beigebracht haben. Er stellt einfach seine Formel auf. Es will mir scheinen, daß man, um die Ansichten anderer zu widerlegen, die Aufgabe hat, deren Gründe zu besprechen und ihre Befunde zu deuten.

Versuchsteil.

I. Darstellung des von Claaß als Ferridisalicylat bezeichneten und als



formulierten Körpers.

(Vgl. o. S. 41.)

Ich verfuhr genau nach den Angaben[1]) von Claaß und erhielt, wie er schreibt, schon bei kurzem Erhitzen des zuerst dargestellten Ferrosalicylats im Trockenschrank auf etwa 100° einen schwarzen pulverförmigen Körper. 0,2232 g desselben lieferten 0,0550 g Eisenoxyd = 17,2% Eisen. Claaß fand in seinem Körper 16,94% und berechnete nach seiner Formel 17,02%. Oben S. 43 habe ich schon beschrieben, wie ich nachwies, daß er noch erhebliche Mengen zweiwertigen Eisens enthält. Ich erhitzte also einige Proben längere Zeit (etwa 8 Stunden), fand aber immer noch 2-wertiges Eisen darin. Ich bestimmte sodann das 3-wertige Eisen in verschiedenen Proben und zwar nach der Methode von Chr. Beck[2]) durch Erhitzen mit Jodkalium in salzsaurer Lösung und Uebertreiben des freigemachten Jods in Jodkaliumlösung und schließliche Titration mit n/10 Natriumthiosulfatlösung. Da ich vermutete, daß nicht einmal eine und dieselbe Probe gleichviel 3-wertiges Eisen enthalte, sondern die einen Partien mehr, die andern weniger, analysierte ich teils innig vermischte Proben, teils von einer und derselben unvermischten Probe verschiedene Teile.

1) l. c. S. 351 und 356.

2) Chem. Ztg. 37, 1330, 1913; s. einen geeigneten Apparat in Weinland Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse, 3. Aufl. S. 96.

I. Analysen unvermischter Proben:

I. 0,5540 g Subst.: 5,0 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ = 5% Fe^{III}
II. 0,5944 » » 8,0 » » » = 8,3% »
III. 0,5788 » » 14,7 » » » = 14,2% »

II. Analysen einer vermischten Probe:

I. 0,5086 g Subst.: 6,95 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ = 7,6% Fe^{III}
II. 0,6643 » » 9,5 » » » = 8,0% »
III. 1,1001 » » 12,0 » » » = 6,1% »

II. Darstellung eines Nitrats, Perchlorats und Sulfats der in dem rostfarbenen Körper, den Claaß als basisches Ferri-ferri-salicylat bezeichnet, enthaltenen Hexysalicylatotriferribase.

(Vgl. o. S. 49.)

Ich habe im folgenden diese von mir erhaltenen, scheinbar etwas verwickelt zusammengesetzten Nitrat (usw.) -salicylate als Verbindungen mehrerer Moleküle der einfachen Salze der Base formuliert, hebe aber nochmals hervor, daß ihre Einheitlichkeit, obgleich diese bei mikroskopischer Betrachtung zu bestehen schien, nicht sicher ist; sie können auch Gemenge jener einfachen Salze sein. Es ist sogar möglich, daß man aus derselben Lösung je nach der Temperatur oder der mehr oder weniger raschen Verdampfung Kristallisationen verschiedener Zusammensetzung bekommt.

Das rostfarbene Salicylat

$$Fe_6\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_{15}\\(OH)_3\end{matrix} + 4H_2O$$

(Mol.-Gew. 2513)

stellte ich genau nach Claaß [1]) dar.

1. Verbindung von einem Molekül Nitratsalicylat mit einem Molekül Disalicylat.

(Vgl. o. S. 49.)

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}NO_3\\C_6H_4(OH)COO\end{matrix} +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\OH\end{matrix}\right](C_6H_4(OH)COO)_2 + 15H_2O \text{ bzw. } 4H_2O$$

(Mol.-Gew. mit 15 H_2O 2055,7; mit 4 H_2O 1857,6)

1) l. c. S. 357.

Man löst 2,5 g (1/1000 Mol.) des braunen Salicylates in 80 ccm Alkohol, filtriert und fügt 10 ccm n/1 Salpetersäure (1/100 Mol.) und 25 ccm Wasser zu. Dann läßt man über Schwefelsäure im Vakuum verdunsten. Nach mehreren Tagen scheidet sich neben Salicylsäure ein kristallisierter Körper aus. Man wäscht die Salicylsäure mit Aether weg. Je nachdem man nun über Schwefelsäure oder im Trockenschrank bei 40—50° trocknet, erhält man den Körper mit 15 oder 4 Molekülen Wasser.

Das Salz bildet schöne, braunrote Kriställchen, u. d. M. rechteckige, mehr oder weniger längliche Tafeln.

Analyse des Salzes mit 15 H_2O:

0,1506 g Subst.: 0,0268 g Fe_2O_3
0,1523 » » 0,2566 » CO_2
0,1523 » » 0,0558 » H_2O

Ber. 12,15 Fe 45,70 C 3,9 H
Gef. 12,45 » 45,95 » 4,1 »

Analyse des Salzes mit 4 H_2O

0,5304 g Subst.: 2,05 ccm n/10 HCl [1])
0,1248 » » 0,0240 g Fe_2O_3
0,1344 » » 0,2428 » CO_2
0,1344 » » 0,0468 » H_2O

Ber. 13,1 Fe 49,24 C 2,42 NO_3 3,35 H
Gef. 13,45 » 49,27 » 2,40 » 3,9 »

2. Verbindung von einem Molekül Perchlorat mit zwei Molekülen Monosalicylat der Base.

(Vgl. o. S. 49.)

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]ClO_4 +$$

$$2\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4(OH)COO + 4H_2O$$

(Mol.-Gew. 3521.)

Man löst 2,5 g (1/1000 Mol.) des braunen Salicylats in 80 ccm Alkohol, filtriert und fügt 2,5 ccm 20%ige Ueberchlorsäure (5/1000 Mol.) und 20 ccm Wasser hinzu. Man verfährt weiter wie beim ersten Salz.

1) Die Salpetersäure bestimmte ich durch Destillation des Salzes mit Dewardascher Legierung und Natronlauge als Ammoniak.

Dieses Salz enthält neben den 4 Wassermolekülen Kristallalkohol. Durch Trocknen bei 50° bis zur Gewichtskonstanz verflüchtigt sich dieser.

Das Salz bildet ein braungelbes, kristallinisches Pulver, u. d. M. mehr oder weniger lange, rechtwinklige Tafeln.

Analysen des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körpers:

0,0984 g Subst. gaben nach Erhitzen mit Natriumcarbonat 0,0196 g Fe_2O_3. — 0,0766 g Subst. gaben 0,1318 g CO_2 und 0,0258 g H_2O.

Ber.	14,27	Fe	47,71	C	3,26 H
Gef.	13,93	»	48,02	»	3,77 »

Analysen des über Schwefelsäure getrockneten Körpers:

0,2204 g Subst. gaben nach Erhitzen mit Natriumcarbonat 0,0086 g AgCl und 0,0414 g Fe_2O_3. — 0,1033 g Subst. gaben 0,1844 g CO_2.

Gef.	13,14	Fe	2,47	ClO_4 48,7 C

$Fe : ClO_4 = 9,5 : 1.$

3. Verbindung von einem Molekül Monosalicylat mit einem Molekül Sulfat der Hexabase und einem Molekül Monosalicylat der Pentabase.

(Vgl. o. S. 49.)

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_4\begin{matrix}COO\\OH\end{matrix} +$$
$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]\Big\rangle SO_4 +$$
$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]$$
$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(OH)COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_4\begin{matrix}COO\\OO\end{matrix} + 8H_2O$$

(Mol.-Gew. 4489,7).

Man löst 2,5 g (1/1000 Mol.) des braunroten Salicylats in 80 ccm Alkohol, filtriert und fügt 0,315 g konzentrierte Schwefelsäure (etwa 1/300 Mol.) und 30 ccm Wasser hinzu. Dann läßt man über Schwefelsäure im Vakuum verdampfen, mit dem ausgeschiedenen Körper verfährt man weiter wie beim ersten Körper beschrieben.

Der Körper enthält Kristallalkohol, verliert diesen aber beim Trocknen bei 40–50° rasch und vollständig.

Er bildet ein gelbrotes kristallinisches Pulver, u. d. M. spitzige zu flachen Häufchen aggregierte Blättchen.

Analyse des bei 40° getrockneten Körpers:

0,0632 g Subst. gaben nach Erhitzen mit Natriumcarbonat 0,0136 g Fe_2O_3. — 0,3488 g Subst. gaben 0,0170 g $BaSO_4$ und 0,1094 g Subst. gaben 0,1874 g CO_2.

Ber. 14,93 Fe 46,80 C 2,14 SO_4
Gef. 15,05 » 46,71 » 2,0 »

Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers:

0,1490 g Subst.: 0,0288 g Fe_2O_3
0,0620 » » 0,1104 » CO_2

Gef. 13,52 Fe 48,56 C
Fe : C = 12 : 200

(das entspricht etwa 12 Molekülen Kristallalkohol).